

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК  
ГРНТИ  
Инв. №

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации  _____/Иванов А.О./ М.П.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа Государственного контракта  
№ П2054 от 03 ноября 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П2054,  
Дополнению от 28 июля 2010 г. № 2

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.
Проект: Нанокластерные полиоксомолибдаты: получение, аттестация и свойства
Руководитель проекта:  _____/Тонкушина Маргарита Олеговна (подпись)

Екатеринбург  
2010 г.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П2054 от 03 ноября 2009 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"

Руководитель темы:

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тонкушина М. О.  
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Филина Т. Э.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Гржегоржевский К. В.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Мартынова Н. А.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Русских О. В.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Прокофьева А. В.  
подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 61 с., 4 ч., 19 рис., 8 табл., 13 источн., 2 прил.

### НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ И СВОЙСТВА

**Ключевые слова:** Полиоксометалаты, букиболы, нанотороиды, нанокапсулы, нанокластеры, устойчивость, сорбция, нанокластеры, полимерно-солевые композиции.

**Объектами исследования** настоящей НИР являются нанокластерные полиоксометаллаты.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № П2054 "Нанокластерные полиоксомолибдаты: получение, аттестация и свойства" (шифр "НК-386П") от 03 ноября 2009 по направлению "Неорганическая и координационная химия. Аналитическая химия неорганических соединений" в рамках мероприятия 1.3.2 "Проведение научных исследований целевыми аспирантами.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

**Цель работы:** Изучение физико-химических свойств и связи структуры и свойств нанокластерных полиоксомолибдатов для поиска возможности их практического применения, в том числе в области биохимии.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих **задач**:

1. Синтез нанотороида состава  $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 250$ ) и его аттестация методами спектрофотометрии, рентгеновского анализа, фотонно-корреляционной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии.
2. Изучение устойчивости соединений  $\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{138}$  в кристаллическом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.
3. Оценка сорбционных свойств изучаемых соединений и продуктов их термообработки.
4. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометалат-водорастворимый неионогенный полимер.
5. Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических и экспериментальных исследований.

**Методы**, использованные при выполнении отдельных видов работ по 2 этапу Государственного контракта:

Спектрофотометрия, рентгеновского анализа, фотонно-корреляционная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, синхронный ТГ-ДТА/ДСК анализ совместно с масс-спектрометрией, рН-метрия, ЭПР-спектроскопия.

**Инструментарий**, использованный при выполнении отдельных видов работ по 2 этапу Государственного контракта:

Иономер И-130М, спектрофотометр Helios-альфа (ThermoSpectronic), лазерный прибор Brookhaven ZetaPlus/BI 90 (длина волны 659 нм), ЭПР спектрометр EMX Plus фирмы Bruker с возможностью измерения спектров двойного электронно-ядерного резонанса, Микроскоп ОЛИМПУС ВХ 5, дифрактометр ДРОН-6.

**Результаты** работ по 2 этапу НИР включают:

1. Материалы теоретических и (или) экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем не менее 2 п.л.), включая:

- аналитический отчет о проведении теоретических и (или) экспериментальных исследований;
- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;
- модели, методы, программы и (или) алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;
- рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

2. Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

3. Копии не менее 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований был проведен синтез и аттестация нанотороида состава  $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \sim 250\text{H}_2\text{O}$  (Mo138). Было показано, что полиоксометаллатный каркас нанотороида Mo138 устойчив при нагревании вплоть до температуры 110°C, в отличие от него букибол  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}-(\text{H}_2\text{O})_{91}] \sim 150\text{H}_2\text{O}$  (Mo72Fe30) разлагается уже при температуре 67°. Для обоих полиоксометаллатов термодеструкция

начинается с удаления воды, далее происходит окисление ацетатных лигандов до диоксида углерода, завершается процесс полным удалением летучих продуктов.

Было установлено, что водные растворы Mo138 сохраняют часть полиоксомолибдатов в течение 22 дней при начальной концентрации  $C_{\text{Mo138}} \geq 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Порог обнаружения спектрофотометрического метода находится в интервале  $C_{\text{Mo138}}$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Наличие полимера несколько замедляет процесс разложения нанотора в растворе. Диапазон устойчивых pH среды для Mo138 составляет от 2 до 5.

Букибол Mo72Fe30 устойчив в водном растворе начиная с концентрации  $10^{-4}$  моль/л, освещенность практически не влияет на разложение букибола, присутствие полимера несколько ускоряет процесс разложения букибола в растворе. Установлено, что диапазон устойчивых pH среды для Mo138 составляет от 3 до 7.

Изучаемые нанокластерные полиоксометаллаты способны сорбировать из газовой фазы как полярные, так и неполярные соединения. В зависимости от состава сорбционная емкость может значительно варьироваться, кроме того, по-видимому, можно добиться избирательной сорбции.

Показано наличие фотостабилизационного эффекта в пленочных полимерно-солевых композициях, состоящих из водорастворимых неионогенных полимеров (ПВС и ПВП) и из полиоксомолибдата Mo138, при их облучении УФ в течении 2 часов, с увеличением времени до 4 часов фотостабилизационный эффект пропадает. В пленочной системе ПВС-Mo72Fe30 полимер способствует разложению букибола.

По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективным для использования в дальнейших биохимических исследованиях для создания нанокапсулы или ядра-носителя является соединение Mo72Fe30.

Было проведено обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы в статье в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (1 публикация).

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВС – поливиниловый спирт;

ПВП – поливинилпирролидон;

ПОМ – полиоксомолибдат;

Mo132-(NH<sub>4</sub>)<sub>42</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>72</sub>Mo<sup>V</sup><sub>60</sub>O<sub>372</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>30</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>72</sub>]'300H<sub>2</sub>O'10CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>;

Mo138-(NH<sub>4</sub>)<sub>32</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>110</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>416</sub>H<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>58</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].xH<sub>2</sub>O (x~250);

Mo72Fe30 - [Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>O<sub>252</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>12</sub>{Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>{H<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)}(H<sub>2</sub>O)<sub>91</sub>].  
≈150H<sub>2</sub>O

ПСК – полимерно-солевые композиции;

ЯМР - спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса;

ЭПР - спектроскопия – спектроскопия парамагнитного резонанса;

A – оптическая плотность;

ДСК – дифференциальная сканирующая колориметрия

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ .....	2
РЕФЕРАТ .....	4
Список условных обозначений .....	7
Содержание .....	8
ВВЕДЕНИЕ .....	10
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе .....	12
Проведение II этапа исследований по проблеме: «Нанокластерные полиоксомолибдаты: получение, аттестация и свойства».....	15
2. Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований .....	15
2.1. Методическая часть .....	15
2.1.1. Характеристика исходных веществ .....	15
2.1.2. Синтез нанотора состава $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6-(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 1 ( $x \sim 250$ ) и его аттестация.....	15
2.1.3. Изучение устойчивости исследуемых соединений в твердом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.....	17
2.1.4. Оценка сорбционных свойств соединений и продуктов их термообработки. ....	18
2.1.5. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометалат-водорастворимый неионогенный полимер.....	18
2.2.1. Обсуждение аттестации нанокластерного полиоксометаллата Mo138.....	20
Спектрофотометрический анализ .....	20
2.2.2. Устойчивости исследуемых соединений в твердом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.....	23
2.2.3. Оценка сорбционных свойств Mo72Fe30 и Mo138 и продуктов их термообработки. ....	37
2.2.4. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометалат-водорастворимый неионогенный полимер.....	40
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований .....	45
3.1 МОДЕЛИ, МЕТОДЫ, ПРОГРАММЫ И АЛГОРИТМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ УВЕЛИЧИТЬ ОБЪЕМ ЗНАНИЙ ДЛЯ БОЛЕЕ ГЛУБОКОГО ПОНИМАНИЯ ИЗУЧАЕМОГО ПРЕДМЕТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, МЕХАНИЗМОВ ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ .....	47

3.2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ НИР В РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ .....	48
4. Публикации результатов НИР .....	50
4.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПУБЛИКАЦИЯХ .....	50
4.2 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ ПО ОТКРЫТОМУ ОПУБЛИКОВАНИЮ .....	50
4.3 КОПИИ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ ВАК ИЛИ ЗАРУБЕЖНОМ ЖУРНАЛЕ С ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ ССЫЛКОЙ НА ПРОВЕДЕНИЕ НИР В РАМКАХ РЕАЛИЗАЦИИ ФЦП «НАУЧНЫЕ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ» НА 2009 – 2013 ГОДЫ .....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	52
Список использованных источников.....	54
Приложение 1. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. «Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций» (6 листов) .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
Приложение 2. Копия статьи Остроушко А.А., Русских О.В., Пивченко С.В. Изучение свойств катализаторов окисления сажи, полученных методом керамического синтеза и пиролизом полимерно-солевых композиций // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 1047-1050 .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>



## ВВЕДЕНИЕ

Свойства того или иного вещества определяются его химическим составом, пространственной структурой и электронной конфигурацией. Опираясь на эти свойства, мы можем создавать полифункциональные материалы, однако, на конечные свойства материала влияет так же размер тех элементарных структурных единиц, из которых он состоит. Поэтому появившаяся в современном мире возможность наноструктурирования материалов, которая, в силу сложности технической стороны процесса, не могла быть реализована ранее, открывает новые перспективы в моделировании совершенно особых свойств. Но наноразмерное состояние вещества из-за большой удельной поверхности и, как следствие, большой величины свободной энергии системы не является термодинамически устойчивым. Это вызывает различные затруднения при синтезе таких структур, особенно при синтезе по принципу «сверху в низ».

В последнее время повышенный интерес ученых вызывают полиоксометаллаты, представляющие собой нанокластеры различной геометрической формы – сферической, тороидальной, «корзиноподобной» и т.д. [1]. Представителем соединений этого класса является изучаемый в данной работе полиоксомолибдат тороидального строения [2]. Основу каркаса таких нанокластеров составляют координационные полиэдры металла – в данном случае молибдена, сочлененные через ребра и вершины, а так же в качестве структурных элементов присутствуют бидентатные лиганды – остатки муравьиной, уксусной, серной, фосфорной кислот, и молекулы воды [3, 4].

Отличительной особенностью полиоксометаллатных нанокластеров является возможность осуществления их синтеза по пути «снизу вверх», т.е. методом самосборки, конкретнее, самосборки из раствора. Это решает многочисленные вопросы, связанные с получением наноразмерных систем, в том числе и немаловажный вопрос их себестоимости.

Нанокластерные полиоксометаллаты могут быть использованы в качестве основы для создания сенсорных материалов, а наличие в структуре некоторых из них атомов молибдена в различной степени окисления  $\text{Mo}^{\text{V/VI}}$  делает возможным проявление каталитической активности. Возможность введения в состав полиоксометаллатов магнитноактивных центров делает этот класс соединений перспективным с точки зрения получения молекулярных магнетиков – магнитных материалов нового поколения. Некоторые из полиоксометаллатов обладают противовирусной и противоопухолевой активностью [5, 6]. Одной из актуальных задач современной науки является создание нанокапсул и ядер-носителей для направленного переноса лекарств в организм.

Полиоксомолибдатные нанокластерные анионы хорошо растворимы в воде, имеют заряд и значит могут управляться электрическим полем.

Основной проблемой на сегодняшний день, препятствующей поиску практического применения нанокластерных полиоксометаллатов, является малое количество информации об их физико-химических свойствах. Особый интерес представляет изучение взаимодействия нанокластерных полиоксометаллатов с полимерами, что может позволить как увеличить стабильность полиоксометаллатов, так и создать на их основе новые материалы с уникальными свойствами.

Данный проект направлен на аттестацию выбранных на основании литературных данных двух наиболее перспективных составов, изучение их физико-химических свойств. На основании полученных данных будет сделан целенаправленный выбор наиболее подходящего соединения для дальнейших биохимических исследований с целью создания нанокапсул или ядер-носителей для направленного переноса лекарств.

На втором этапе работы **целью работы** является:

Изучение физико-химических свойств и связи структуры и свойств нанокластерных полиоксомолибдатов для поиска возможности их практического применения, в том числе в области биохимии.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих **задач**:

1. Синтез нанотороида состава  $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 250$ ) и его аттестация методами спектрофотометрии, рентгеновского анализа, фотонно-корреляционной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии.
2. Изучение устойчивости соединений  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{138}$  в кристаллическом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.
3. Оценка сорбционных свойств изучаемых соединений и продуктов их термообработки.
4. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометаллат-водорастворимый неионогенный полимер.
5. Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических и экспериментальных исследований.

## 1. АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ

Полиоксометаллаты – обширный класс соединений, многие из которых уже давно нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Многие полиоксометаллаты находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов в различных процессах органического синтеза. Некоторые полиоксометаллаты обладают противовирусной активностью. В современной химии полиоксометаллаты являются перспективными строительными блоками для создания неорганических полимерных структур и, в дальнейшем, функциональных материалов на их основе.

Порядка 10 лет назад в Германии были получены первые нанокластерные полиоксомолибдаты, обладающие огромным многообразием уникальных, легко модифицируемых структур. Синтез таких соединений представляет собой изящный пример самоорганизации в неравновесных условиях. Самосборка таких гигантских по меркам неорганической химии молекул – это поразительное явление. Технически процесс получения нанокластеров достаточно прост: необходимо создать требуемое соотношение  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  путем восстановления кислород содержащих ионов молибдена(VI) и создать pH соответствующий образованию пентагональной бипирамиды  $\text{MoO}_7$ . Процесс очень чувствителен и требует точного соблюдения указанных условий, так как при большем отношении  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$  происходит прямое связывание  $\text{Mo}_2$ , при низком – образование молибденовой сини, а при отклонении кислотности среды не происходит образование необходимых строительных блоков. Интересно, что синтез наноторов требует более кислой среды.

Уже достаточно хорошо изучены возможности синтеза таких соединений, но существует мало информации об их физико-химических свойствах.

Большое количество представителей этого класса имеют структуру букибола или эллипсоида размером порядка 2-3 нм, внутри которого находится полость, доступ в которую открыт через поры в поверхности. Также существуют нанотороиды размером порядка 4 нм.

Структура этих соединений, а также их способность к комплексообразованию позволяет предположить возможность их использования в качестве нанокапсулы или ядра-носителя для направленного переноса лекарств. Нанокластеры представляют собой полианионы, таким образом, их движением в организме можно управлять с помощью электрофореза. Поры в свою очередь принципиально могут быть закрыты снаружи,

например, ионами содержащими щелочные металлы и открываться при изменении внешних условий.

Ранее также было показано, что букибол состава  $(\text{NH}_4)_{42}[\text{MoVI}_{72}\text{MoV}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]' \cdot 300\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4$  обладает антиоксидантными свойствами по отношению к полимерному компоненту, что позволяет предположить возможность его использования для защиты полимерных материалов от фотодеструкции. Исходя из того, что все они нетоксичны и, по-видимому, разлагаются на безвредные соединения, то никакого вреда организму сами по себе они не нанесут. Более того в литературе имеются данные о проведении на полиоксомолибдате более простого состава исследований по противораковой активности. А молибдат натрия входит в состав витаминно-минеральных препаратов. Но практически никаких данных по их устойчивости, особенностям комплексообразования, сорбционным свойствам нами не обнаружено. Поэтому прежде, чем начинать биохимическое изучение этих соединений, необходимо их комплексное физико-химическое исследование, в том числе с целью выбора оптимального состава для введения в организм.

В соответствии с детализированным планом работ по 1 этапу выполнения проекта проведен анализ литературных источников по заявленной проблеме. На основании анализа литературных данных и результатов работ, ранее проведенных группой исследователей, вовлеченных в выполнение проекта, было выбрано 2 наиболее перспективных с точки зрения строения и состава полиоксомолибдата. Был выбран ряд методов, которые позволят максимально эффективно провести аттестацию выбранных составов, изучить их свойства, сделать целенаправленный выбор наиболее подходящего соединения для дальнейших биохимических исследований с целью создания нанокапсул или ядер-носителей для направленного переноса лекарств.

На основании литературных данных был сделан вывод, что два соединения представляются нам наиболее интересными с этой точки зрения:

$[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}-\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}-(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot \sim 150\text{H}_2\text{O}$ , так как обладает антиферромагнитными свойствами и может, помимо электрического поля управляться магнитным полем. Исходя из его состава, должен разлагаться на безвредные для организма соединения.

$(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 250$ ), так как обладает является нанотором и внутрь полиоксометаллатного кольца можно поместить очень крупную молекулу или несколько молекул лекарственного препарата. Исходя из его состава, должен разлагаться на безвредные для организма соединения.

Был проведен синтез и аттестация полиоксометаллатов состава  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}-\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}-(\text{H}_2\text{O})_{91}]\cdot\approx 150\text{H}_2\text{O}$ . Аттестация проводилась по методике ранее опробованной на родственном полиоксометаллате. В комплекс методов для аттестации входили: спектрофотометрия, фотонно-корреляционная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия. Аттестация подтвердила, что получен требуемый продукт и показала, что диаметр букибола составляет 2,7 нм вместе с гидратной оболочкой, g-фактор составляет 2,03.

**Проведение II этапа исследований по проблеме: «Нанокластерные  
полиоксомолибдаты: получение, аттестация и свойства»**

**2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**2.1. Методическая часть**

**2.1.1. Характеристика исходных веществ**

- гептамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации «хч»
- поливиниловый спирт ПВС квалификации «хч», производства Японии, соответствующий марке 6/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой 15000
- поливинилпиридон ПВП (молекулярная масса 58000, K29-32, Acros)
- гидразин сернокислый  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации «чда»
- уксусная кислота ледяная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ГОСТ 61-75)
- диэтиловый спирт медицинский  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  95%
- Аммиак водный квалификации «чда» (ГОСТ 3760-79)
- Соляная кислота квалификации «осч» «20-4» (ГОСТ 14261-77)
- хлорид железа (III) шестиводный  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Panreac (содержание основного вещества 97-102%)
- ацетат аммония  $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$  квалификации «хч»
- хлорид натрия  $\text{NaCl}$  квалификации «чда»
- синтезированный в рамках 1-го этапа исследований нанокластерный полиоксометаллат  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$

**2.1.2. Синтез нанотора состава  $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  1  
( $x \sim 250$ ) и его аттестация.**

**Синтез нанотора Mo138**

Синтез нанокластера Mo138 производился по методике разработанной в Германии: Было взято 2.0 г гептамолибдата аммония  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  и растворено в 75 мл дистиллированной воды, добавлено 9 мл уксусной кислоты и 0,05 г гидразина сернокислого  $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ . Полученная смесь перемешивалась 75 минут, затем оставлялась на три недели, после чего отфильтровался полученный осадок, промывался небольшим количеством холодной воды и высушивался на воздухе (выход равен 0,66г, 30%) [2].

### Спектрофотометрия

Для аттестации полиоксометаллата Mo138 готовили его растворы в дистиллированной воде. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Helios- $\alpha$ , основные характеристики которого приведены в таблице 2.1.1:

Таблица 2.1.1.

Основные характеристики спектрофотометра Helios- $\alpha$

Параметр	Значение параметра
Оптическая схема	Двухлучевая
Спектральный диапазон, нм	190-1100
Детектор	Фотодиод
Ширина щели, нм	2
Скорость сканирования	Десять скоростей от 3800 до 1 нм/мин, переменный режим Intelliscan
Точность измерений длины волны, нм	<1
Воспроизводимость длины волны, нм	$\pm 0.2$
Фотометрическая точность (1A)	$\pm 0.005\% T$
Мешающее излучение	<0.0001% A
Уровень шума	<0.001
Дрейф нуля, А/час	<0.001

При определении оптической плотности использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1,00 см.

Измерения проводили в диапазоне длин волн 200-1000 нм в течении часа после приготовления растворов. Скорость сканирования была переменной и определялась самим прибором.

### Рентгеновский анализ

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучение).

### Фотонно-корреляционная спектроскопия

Для аттестации нанокластера методом фотонно-корреляционной спектроскопии был приготовлен водный раствор Mo138 в деионизованной воде с концентрацией  $C_{\text{Mo138}}=1,0$  г/л. Приготовление растворов осуществлялось в химически чистой посуде, прокипяченной с хромовой смесью. После чего растворы анализировались с помощью

метода динамического лазерного светорассеяния на приборе «Brookhaven 90BI-Zeta Plus». Полученные данные обрабатывались программой «90Plus Particle Sizing Software Ver. 3.95», длина волны 659 нм.

### **ЯМР-спектроскопия**

Спектроскопия ЯМР проводилась на спектрометре Bruker DRX-400, внутренний стандарт ДСС (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонат), образцы Mo138 растворялись в D<sub>2</sub>O. Спектры снимались на ядрах водорода H<sup>1</sup> и углерода C<sup>13</sup>.

## **2.1.3. Изучение устойчивости исследуемых соединений в твердом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.**

### **Изучение устойчивости Mo138 и Mo72Fe30 в твердом состоянии**

Устойчивость изучаемых полиоксометаллатов в твердом состоянии проводили с помощью метода термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «NETZSCH STA 409», совмещенном с квадрупольным масспектрометром «Netzsch QMS 403 C», была определена температура термодеструкции порошкообразных Mo138 и Mo72Fe30 и проанализирован состав продуктов газовой фазы при их термодеструкции.

В случае Mo72Fe30 для уточнения полученных данных была проведена спектрофотометрия раствора Mo72Fe30, предварительно выдержанного при 150<sup>0</sup>С в течение часа и ЭПР-спектроскопия при различных температурах.

### **Изучение устойчивости водных растворов Mo138 и Mo72Fe30**

Для изучения устойчивости полиоксометаллатов в водных растворах в зависимости от различных факторов был выбран метод спектрофотометрии, как достаточно чувствительный и экспрессный

#### **Зависимость устойчивости растворов Mo138 и Mo72Fe30 от концентрации**

Для определения зависимости устойчивости Mo138 и Mo72Fe30 в водных растворах от концентрации в мерных колбах были приготовлены растворы Mo138 и Mo72Fe30 различных концентраций. Затем была измерена оптическая плотность этих растворов с помощью спектрофотометра. Далее снимались спектры этих растворов после выдержки их в течение некоторого времени.

#### **Зависимость устойчивости растворов Mo138 и Mo72Fe30 от pH среды**

Для анализа зависимости устойчивости Mo138 и Mo72Fe30 в растворе от кислотности среды в мерные девять колб на 50 мл поместили требуемую аликвотную порцию раствора Mo138 или Mo72Fe30. Потом в каждую колбу добавили раствор с



определенным значением pH и довели им объем до метки. Затем значение pH полученных растворов снова измерили с помощью системы: иономер, хлорид-серебряный электрод сравнения, стеклянный электрод. Далее на спектрофотометре проводилось измерение оптической плотности растворов, по результатам измерений строилась зависимость интенсивности характеристической длинной волны растворов от pH среды.

#### **Зависимость устойчивости раствора Mo138 и Mo72Fe30 от освещенности**

Для изучения зависимости устойчивости Mo138 и Mo72Fe30 в водных растворах от воздействия света были приготовлены две параллели растворов Mo138 и Mo72Fe30 с различными концентрациями. Одна параллель была помещена в темноту, другая оставалась при естественном освещении, раз в несколько дней с растворов обеих параллелей снимался спектр оптического поглощения.

#### **Влияние присутствия полимера на процесс разложения Mo138 и Mo72Fe30**

Для каждого полиоксометаллата приготовили две серии растворов различных концентраций. В одной параллели в растворы нанокластеров был добавлен поливиниловый спирт. Затем через некоторые промежутки времени проводился спектрофотометрический анализ растворов и сравнение интенсивности оптической плотности растворов, содержащих полимер и не содержащих.

#### **2.1.4. Оценка сорбционных свойств соединений и продуктов их термообработки.**

Оценка сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов проводилась в сорбционных камерах, находящихся при комнатной температуре, путем поглощения молекул сорбата из его насыщенных паров. Во время эксперимента образцы в закрытых бюксах извлекались из камер и взвешивались на аналитических весах. С течением времени, массы образцов стали постоянными. Из полученных данных были рассчитаны проценты прироста массы в каждой паре сорбент-сорбат. Исходя из модельных представлений, были рассчитаны теоретические значения этих величин.

#### **2.1.5. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометаллат-водорастворимый неионогенный полимер.**

Объектом исследования стали пленочные полимерно-солевые композиции 4 различных составов: поливиниловый спирт-Mo138, поливинилпирролидон-Mo138, поливиниловый спирт-Mo72Fe30, поливинилпирролидон-Mo72Fe30. В случае ПСК на основе Mo138 две параллели подвергались воздействию прямого УФ излучения в течении 2 и 4 часов соответственно, источником служила ртутная ультрафиолета лампа НГОК-

125W. Системой вентиляторов обеспечивалось охлаждение облучаемой пленки, чтобы исключить частичное термическое разложение полиоксомолибдата  $\text{Mo138}$  – температура эксперимента составляла от  $31^{\circ}\text{C}$  до  $36^{\circ}\text{C}$ , контроль температуры осуществлялся термопарой и измерительным модулем ОВЕН. В случае ПСК на основе  $\text{Mo72Fe30}$  облучение происходило в тех же условиях, но только в течение 2-х часов. После облучения снимался ЭПР-спектр пленочных ПСК и путем его сопоставления с ЭПР-спектром соответствующих полимерных пленок, подвергшихся такому же УФ облучению, делали вывод о наличии или отсутствии фотостабилизационного эффекта.

## 2.2. Результаты исследований и их обсуждение

### 2.2.1. Обсуждение аттестации нанокластерного полиоксометаллата Mo138

Нами был осуществлен синтез нанокластерного полиоксомолибдата Mo138 по разработанной ранее немецкими коллегами методике. В лаборатории профессора Мюллера было проведено подробное изучение состава и структуры данного соединения. Но для подтверждения успешности выполнения синтеза и идентичность получаемых нами образцов немецким соединениям, необходимо проведение аттестации.

Для этого был использован целый ряд методов, который позволил не только добиться поставленной цели, но и получить некоторые дополнительные сведения.

#### Спектрофотометрический анализ

Характерным признаком наличия полиоксометаллата Mo138 со структурой букибола в растворе является наличие пика поглощения в области 744 нм [2].

В результате спектрофотометрического анализа была получена зависимость оптической плотности раствора Mo138 концентрации  $10^{-5}$  моль/л от длины волны (рис. 2.2.1.). Длина волны характеристического пика поглощения составила 740 нм, что очень близко к литературным данными.

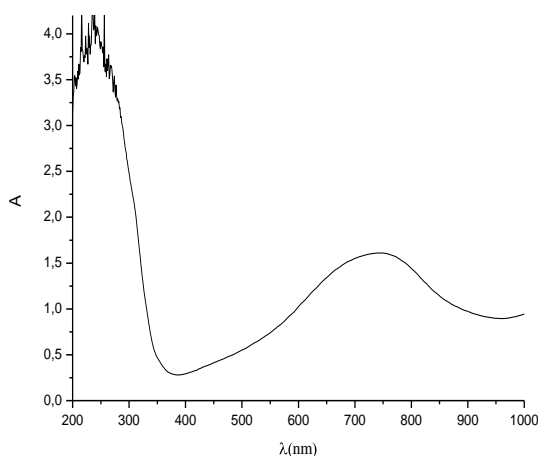


Рисунок 2.2.1. Зависимости оптической плотности растворов от длины волны: для раствора Mo138 концентрации  $10^{-5}$  моль/л.

#### Рентгеновский анализ

Рентгеновский анализ показал, что порошок Mo138 является аморфным. Это может быть связано со сложностью образования правильной кристаллической решетки такими большими молекулами, такой сложной формы.

В литературе также отмечают сложность получения совершенных кристаллов [2].

### **Фотонно-корреляционная спектроскопия.**

Как известно полиоксомолибдаты со структурой нанотора в растворе склонны к агрегации в сферические суперкластеры, полые внутри, с поверхностью образованной монослоем из полиоксоанионов. Торы прилегают друг к другу не плотно и свободное пространство между ними занимают молекулы воды и ионы аммония [7, 8]. Первые стабилизируют структуру агрегата за счет образования большого числа водородных связей, а вторые, минимизируя электростатическое отталкивание полиоксоанионов, выстраивают катионные мостики, что так же ведет к повышению устойчивости надмолекулярных образований. В результате в растворе Mo138 находится преимущественно в виде агрегатов, диаметр которых составляет примерно от 20 до 500 нм.

С помощью метода динамического лазерного светорассеяния было определено распределение частиц в растворе Mo138 по размерам (рис. 2.2.2.).

Численные значения приведены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1.

Распределение частиц в растворе Mo138 по размерам

<b>d, нм</b>	<b>Интенсивность</b>	<b>d, нм</b>	<b>Интенсивность</b>
23,6	100	644,1	9
27,2	78	743,7	26
31,4	34	858,8	1
418,3	15		
483	62		
557,8	14		

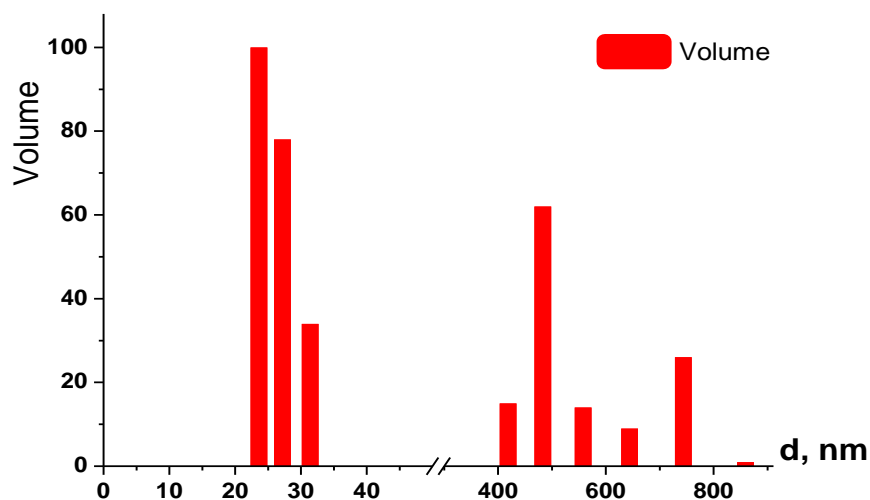


Рис 2.2.2. Распределение частиц по размерам в растворе Mo138.

Таким образом, на графике распределения частиц в растворе Mo138 по размерам можно выделить две области: в первой, размер частиц составляет от 23,6 нм до 31,4 нм, а во второй области размер частиц находится в диапазоне 418,3-743,7 нм. Причем в первой области максимум приходится на частицы с размером 23,7 нм, а во второй области на частицы с размером 483 нм – это соответствует характерному для Mo138 размеру агрегатов. А наличие только двух размерных областей, между которыми промежуток составляет порядка 350 нм, говорит о довольно узком распределении частиц по размерам, что характерно для полиоксомолибдата Mo138.

#### ЯМР-спектроскопия.

В состав нанокластера Mo138 входят ацетатные группы и молекулы воды. Поэтому метод спектроскопии ЯМР на ядрах водорода  $H^1$  и на ядрах изотопа углерода  $C^{13}$  будет информативен при анализе таких сложных молекулярных систем, как полиоксомолибдат Mo138, и позволит дополнительно определить степень его чистоты. Характеристики полученных спектров ЯМР представлены в таблице 2.2.2.

Таблица 2.2.2.

#### Расшифровка ЯМР-спектров нанокластера Mo138

Вид магнитного ядра и тип растворителя	Значения химического сдвига в спектре ЯМР, $\delta$ , м.д.
$H^1/(D_2O)$	2.07 (с, $CH_3$ )
$C^{13}/(D_2O)$	23,22 ( $CH_3$ ), 179.57 ( $C=O$ )

Исходя из полученных данных видно, что в исследуемой молекуле присутствуют метильные группы. Наличие в обоих спектрах ЯМР только одной характерной для метильной группы полосы, говорит о строго определенном её положении в нанокластере. То же касается и положения связи  $C=O$ . Отсутствие в протонном спектре характеристических полос, отвечающих за атомы водорода в молекулах кластерной воды, объясняется протеканием реакции межмолекулярного обмена между молекулами  $H_2O$  и  $D_2O$ .

Полученные в ходе проведения спектроскопии ЯМР данные, говорят о единообразии структуры молекул в изучаемом веществе и о высокой степени его чистоты.

Подводя итог, можно выделить следующие факты, позволяющие говорить о положительной аттестации полученного нами вещества, т.е. его идентичности описанному в литературе: во-первых, наличие только одного вида пространственного расположения ацетатных групп и высокая степень чистоты нашего вещества; во-вторых, обнаруженная с помощью спектрофотометрических измерений характеристическая длина волны для  $Mo138$  в растворе совпадает с литературными данными [2]; в третьих, узкое распределение по размерам обнаруженных в растворе агрегатов  $Mo138$ , что хорошо коррелирует с литературными данными.

#### **2.2.2. Устойчивости исследуемых соединений в твердом состоянии и в растворе в зависимости от различных факторов.**

Для использования термообработки с целью очистки полиоксометаллатов от легколетучих примесей, для исследования возможности применения изучаемых полиоксометаллатов в качестве сорбентов представляется необходимым изучить зависимость устойчивости порошкообразного вещества от температуры, получить по возможности сведения о механизме термодеструкции.

### 2.2.2.1 Устойчивость Mo138 в твердом состоянии

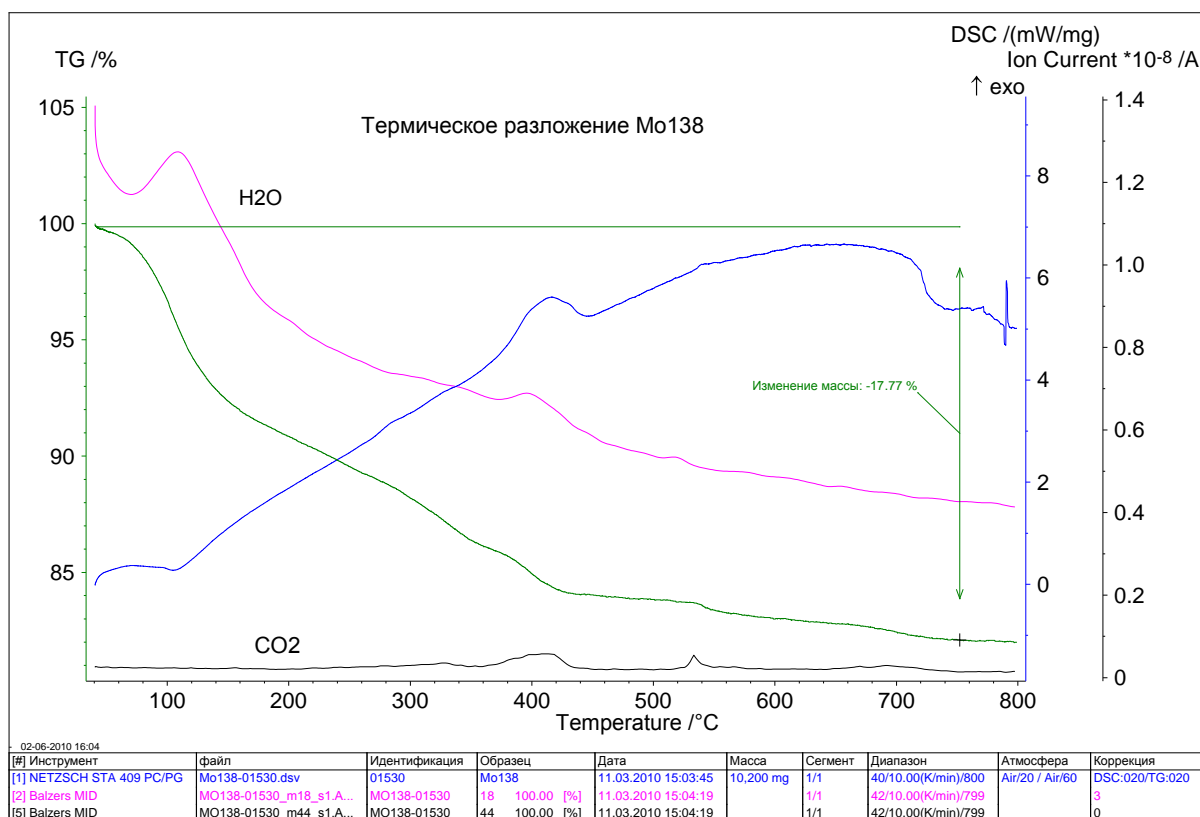


Рис. 2.2.3. Термограмма разложения порошкообразного образца Mo138

Как видно из термограммы разложения нанокластера Mo138 при достижении температуры приблизительно 110°C наблюдается резкое монотонное увеличение теплового эффекта реакции, сопровождающееся таким же резким увеличением интенсивности 18 массы (молекул H<sub>2</sub>O) в газовой фазе, которая затем плавно начинает спадать. Момент начала резкого роста кривой теплового эффекта реакции можно считать началом термодеструкции Mo138, а пик на кривой интенсивности 18 массы в газовой фазе является следствием удаления кристаллизационной воды из кристаллической структуры полиоксомолибдата Mo138. При достижении 315°C наблюдается немонотонный рост интенсивности сигнала от частиц с массово-зарядовым числом 44 (молекул CO<sub>2</sub>) в газовой фазе, который достигает первого максимума при 420°C. Приблизительно при этом же значении температуры наблюдается еще два максимума – максимум интенсивности 18 массы в газовой фазе и максимум кривой теплового эффекта реакции. На этом этапе возможно из продуктов разложения полиоксомолибдата уходит внутримолекулярная (кластерная) вода и частично окисляются ацетатные группы. Далее подобная картина с максимумами на двух кривых – кривая интенсивности 44 массы и кривая теплового эффекта реакции, повторяется при температуре приблизительно 535°C. А кривая

интенсивности 18 массы достигнет очередного максимума чуть раньше – при 520<sup>o</sup>C. Такой вид данного участка термограммы вновь говорит об удалении внутримолекулярной воды, на этот раз более прочно связанной, а так же о разрушении бидентатных мостиков – остатков уксусной кислоты.

Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с литературными (рис. 2.2.4. и рис. 2.2.5.) [9].

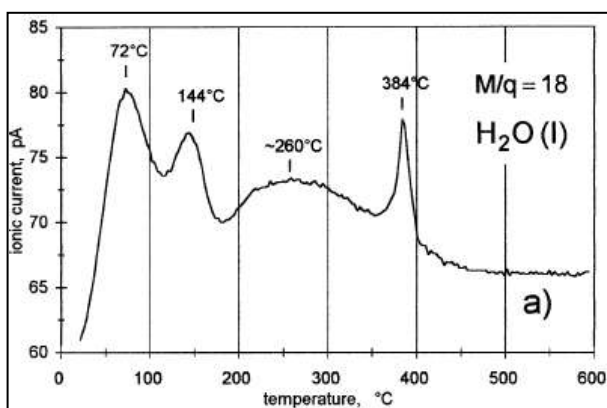


Рис. 2.2.4. Зависимость интенсивности 18 массы в газовой фазе от температуры

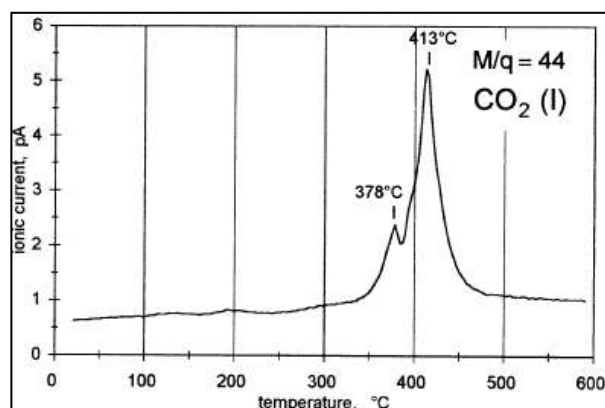


Рис. 2.2.5. Зависимость интенсивности 44 массы в газовой фазе от температуры

Наличие более острых пиков на термограммах 2.2.4. и 2.2.5., в отличие от пиков на термограмме, полученной нами, объясняется различием в настройке чувствительности аппаратуры, но на правильность измерений этой не влияет.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить: в результате проведенного эксперимента удалось установить, что температура начала интенсивной термодеструкции полиоксомolibдата Mo138 составляет 110<sup>o</sup>C, до этой температуры, по-видимому, не происходит разрушения полиоксометаллатного каркаса. Процесс дальнейшей термодеструкции продуктов первичного разложения Mo138 проходит через ряд последовательных стадий, сопровождающихся удалением кристаллизационной и внутримолекулярной воды, а так же окислением ацетатных групп до диоксида углерода.

Таким образом, при работе с данным полиоксометаллатом не рекомендуется нагревать его выше температуры в 100<sup>o</sup>C.

### 2.2.2.2 Устойчивость Mo72Fe30 в твердом состоянии

Анализ термограммы порошка Mo72Fe30 показал, что до 200<sup>o</sup>C происходит выделение воды. Но прогретый при 150<sup>o</sup>C образец Mo72Fe30 растворялся в воде намного хуже непрогретого и на его спектре оптического поглощения видно, что при характеристической длине волны в 325 нм оптическое поглощение отсутствует. Все это говорит о расконденсации букибола. Таким образом, уже при выделении воды, которая



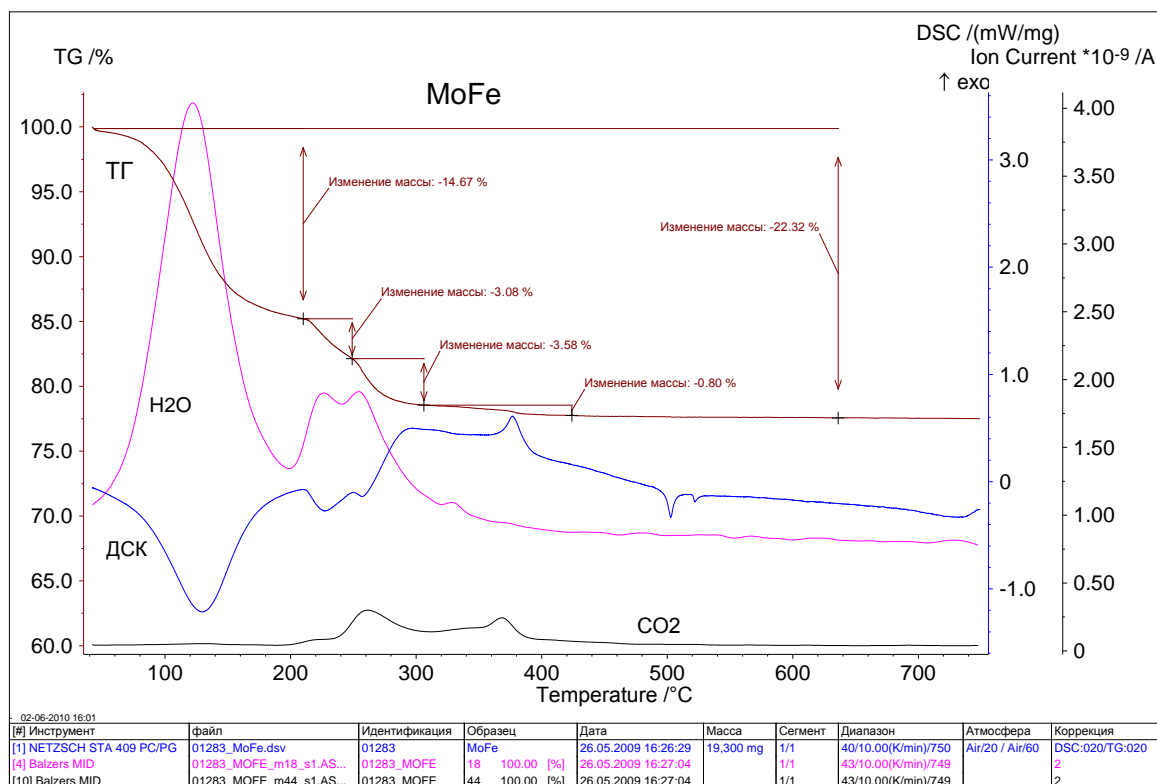


Рис. 2.2.6. Термограмма разложения порошкообразного образца Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>.

для данного полиоксометаллата является стабилизирующим лигандом, происходит разрушение букибольной структуры Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>.

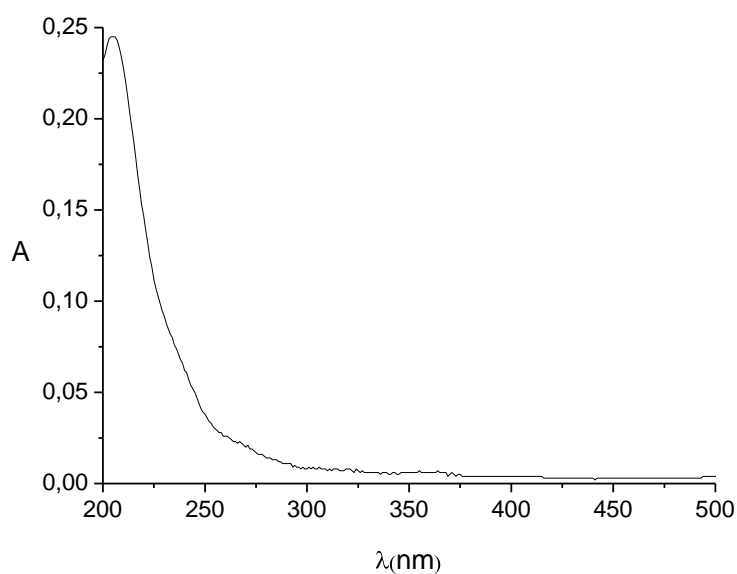


Рис. 2.2.7. Электронный спектр для образца букибола Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> прогретого до 150° С в течение часа.

Далее были сняты ЭПР-спектры образца  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  при различных температурах. Результаты эксперимента показали, что уже при температуре  $67^\circ\text{C}$  начинается заметное разложение полиоксометаллата.

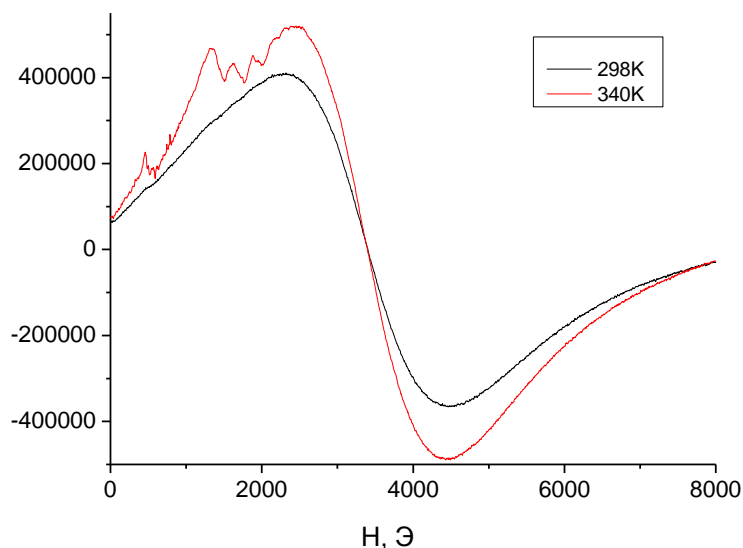


Рис. 2.2.8. ЭПР-спектр для образцов букибола  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  при комнатной температуре и нагретого до  $67^\circ\text{C}$ .

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что каркас букибола  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  разлагается уже при температуре порядка  $67^\circ\text{C}$ , при работе с данным полиоксометаллатом не рекомендуется его нагревание выше этой температуры.

#### **Устойчивость $\text{Mo}_{138}$ и $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$ в растворе**

Известно, что различные соединения молибдена имеют характеристические пики поглощения в широком диапазоне длин волн. Для ранее изученных нанокластерных полиоксометаллатов было показано, что при их разложении характеристический пик светопоглощения исчезает, либо смещается. При исследовании раствора  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  мы определили, что характеристической для него является длина волны 325 нм. Поэтому нами был выбран метод спектрофотометрии как наиболее простой и экспрессный для исследования зависимости устойчивости букибола  $\text{Mo}_72\text{Fe}_{30}$  в водных растворах от различных факторов.

##### **2.2.2.3 Устойчивость $\text{Mo}_{138}$ в растворе**

В рамках эксперимента был приготовлен ряд водных растворов  $\text{Mo}_{138}$  с концентрациями:  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $6 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $6 \cdot 10^{-9}$  моль/л,

$6 \cdot 10^{-10}$  моль/л,  $6 \cdot 10^{-11}$  моль/л. После чего была измерена зависимость оптической плотности растворов от длины волны (рис. 2.2.9).

На графиках зависимости  $A=f(\lambda)$  отчетливо видно, как с уменьшением концентрации раствора падает интенсивность характеристического пика. При рассмотрении рисунка 2.2.9 а) может показаться, что устойчивы только концентрации  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а кривая, соответствующая концентрации  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/л вырождается в прямую. Однако, при рассмотрении зависимости  $A=f(\lambda)$  в другом масштабе, видно, что для концентрации  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/л она имеет форму кривой с максимумом, соответствующим характеристическому пику. Для остальных концентраций зависимость приобретает форму прямой, параллельной оси абсцисс.

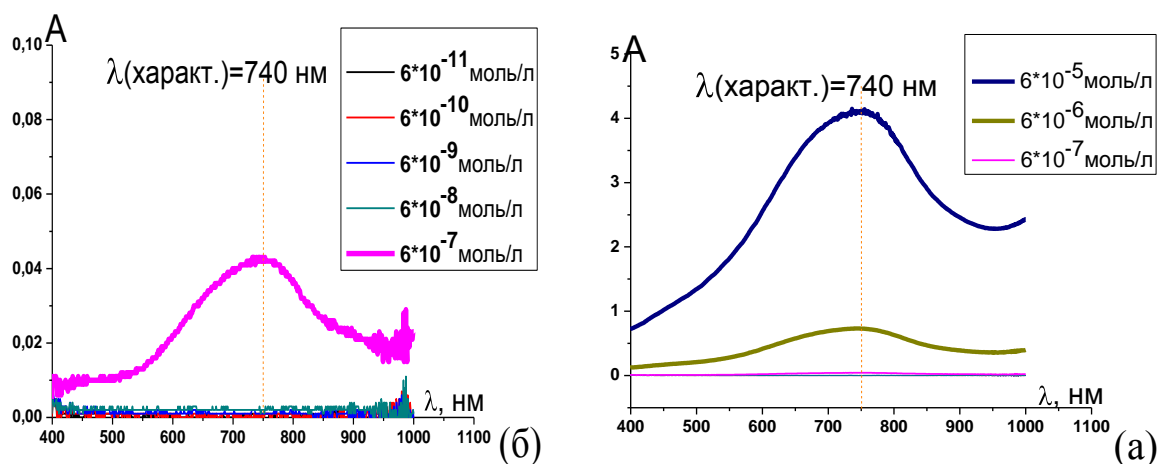


Рис. 2.2.9. Зависимость оптической плотности растворов Mo138 от длины волны

Но полученные данные не говорят о том, что при концентрации ниже  $6 \cdot 10^{-8}$  моль/л молекулы нанотора разлагаются, полученная информация свидетельствует о пороге обнаружения данного метода находящегося в интервале  $C_{\text{Mo138}}$  от  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/л до  $6 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

### Влияние на устойчивость Mo138 значения pH раствора

Для исследования зависимости устойчивости растворов Mo138 от значения pH среды был приготовлен ряд растворов со значениями pH: 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 4.97, 5.93, 7.08, 7.56, 8.03, к которым впоследствии был добавлен раствор Mo138. После чего снова было измерено значение pH раствора. Оказалось, что начальное и текущее значение pH не совпадают – иногда это незначительное отклонение, а иногда изменения pH были существенны. Затем были проведены измерения зависимости оптической плотности растворов от длины волны (рис. 2.2.10). После этого снова измерили значение pH среды,

так как с момента приготовления раствора прошло 2 часа, за исключением растворов с рН равным 0.1, 1.5, т. к. эта часть эксперимента проводилась отдельно от первой и растворы были сразу сняты на спектрофотометре. Значения рН, измеренные в ходе эксперимента приведены в таблице 2.2.3.

Таблица 2.2.3

Значения рН растворов

<b>рН (исходное)</b>	<b>рН (после добавления Mo138)</b>	<b>рН (конечное, <math>\tau=2</math> ч.)</b>
0	0,06	—
1,00	1	—
1,50	1,55	—
2,00	2,03	2,06
2,50	2,60	2,59
3,00	3,05	3,05
4,00	4,03	4,03
4,97	4,87	4,83
5,93	5,70	5,93
7,08	5,86	5,72
7,56	6,34	6,24
8,03	5,52	5,27

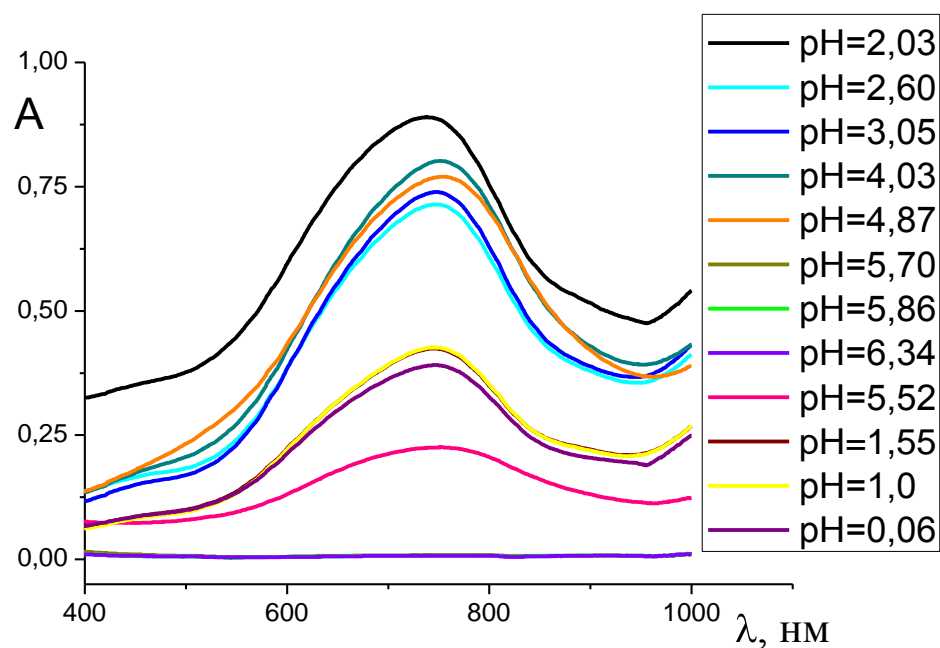


Рис. 2.2.10 Зависимость оптической плотности растворов Mo138  $C_{\text{Mo138}}=1 \cdot 10^{-4}$  с различными значениями pH от длины волны.

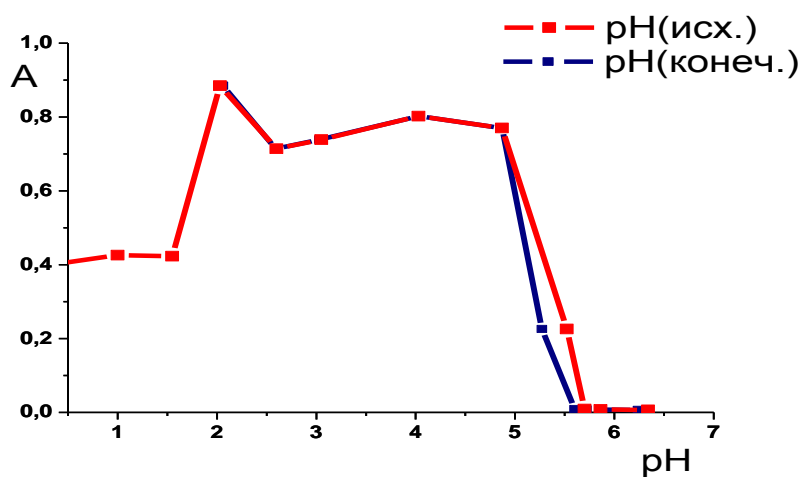


Рис. 2.2.11. Зависимость оптической плотности растворов Mo138 от pH при  $\lambda=750$  nm

Исходя из табличных данных видно, что в одних случаях при добавление Mo138 pH среды изменяется незначительно, но в других случаях этот эффект проявляется сильнее. Так, начиная с pH равного 4,97, происходит существенное изменение кислотности раствора, что можно объяснить частичным депротонированием полиоксомолибдата Mo138, с целью предотвращения деградации своего структурного

скелета в основной области рН. А повышение значения рН с 5,70 до 5,93 объясняется частичным связыванием протонов из раствора полиоксоанионом Mo138. Как мы видим, тор способен проявлять сильные кислотные свойства и в небольшой степени основные. Такая амфотерность свойств является следствием его структурных особенностей. Образуя монослой на поверхности сферического агрегата, в силу пространственных, кинетических и термодинамических факторов не все атомы кислорода Mo138, имеющие избыток отрицательной плотности могут находиться в непосредственном контакте с катионами аммония, и терминальные атомы кислорода имеют возможность связывать часть протонов из раствора.

Анализируя графическую зависимость, представленную на рисунке 2.2.10, можно построить кривую, характеризующую более наглядно интервал значений рН, в которых полиоксомолибдат Mo138 устойчив (рис. 2.2.11). Красная кривая отвечает значением рН, измеренным сразу после приготовления растворов, а синяя отвечает значениям рН через 2 часа. Как видно из графика расхождение кривых не сильно влияет на конечный результат.

В ходе проведенного эксперимента было обнаружено, что растворы Mo138 устойчивы в интервале рН от 2 до 5.

### **Влияние воздействия света и присутствия полимера на процесс разложения Mo138.**

Исследования проходили в несколько этапов. В начале мы приготовили две параллели из трех водных раствора Mo138 с концентрациями C1, C2, C3 ( $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л), как видно  $C1 < C2 < C3$ . Далее измерили зависимость оптической плотности свежеприготовленных растворов из первой параллели от длины волны. Потом повторили эти измерения на 13 и 22 день, результаты приведены на рисунке 2.2.12 (а, б, в).

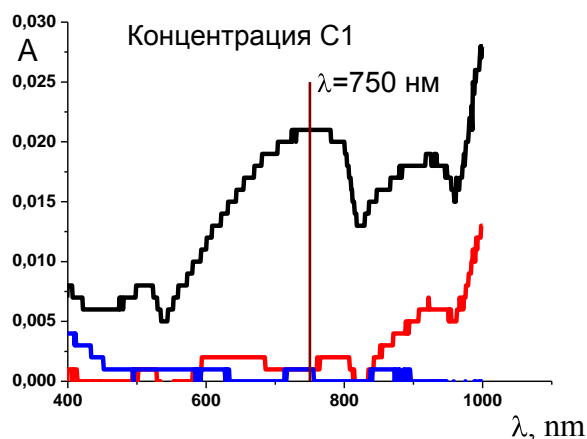


Рис. 2.2.12 (а). Зависимость  $A=f(\lambda)$

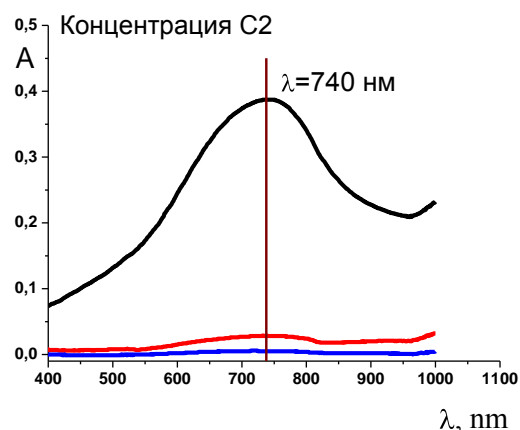


Рис. 2.2.12 (б). Зависимость  $A=f(\lambda)$

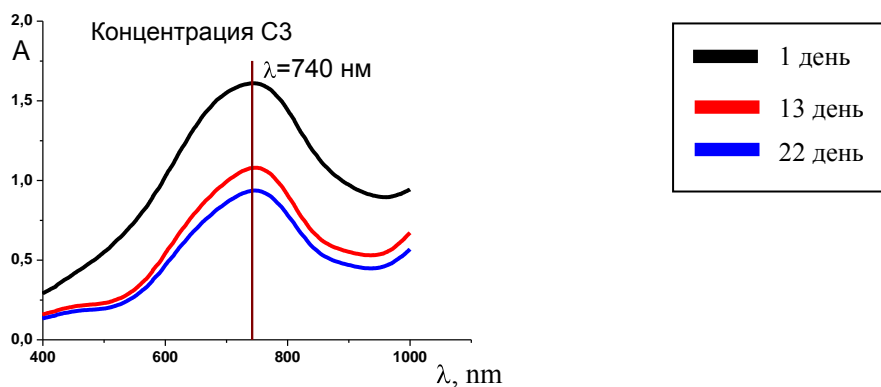


Рис. 2.2.12 (в). Зависимость  $A=f(\lambda)$

Если рассматривать все три графика вместе, то сразу видна общая тенденция к уменьшению интенсивности характеристического пика с течением времени, а к 22 дню при концентрациях C2 и C1 характеристический пик и вовсе вырождается в прямую. При этом, хотелось бы заметить, что положение пика во всех случаях остается постоянным и равным 740 нм.

Затем мы взяли свежеприготовленные растворы из второй параллели и так же измерили у них зависимость оптической плотности от длины волны, после чего убрали эти растворы в темное место, без доступа света. Далее на 13 день вновь провели измерение оптической плотности. Сопоставляя данные измерений первой параллели, которая была на свету, и второй параллели, которая была в темноте, был построен сводный график отражающий зависимость устойчивости водных растворов Mo138 от воздействия света (рис. 2.2.13).

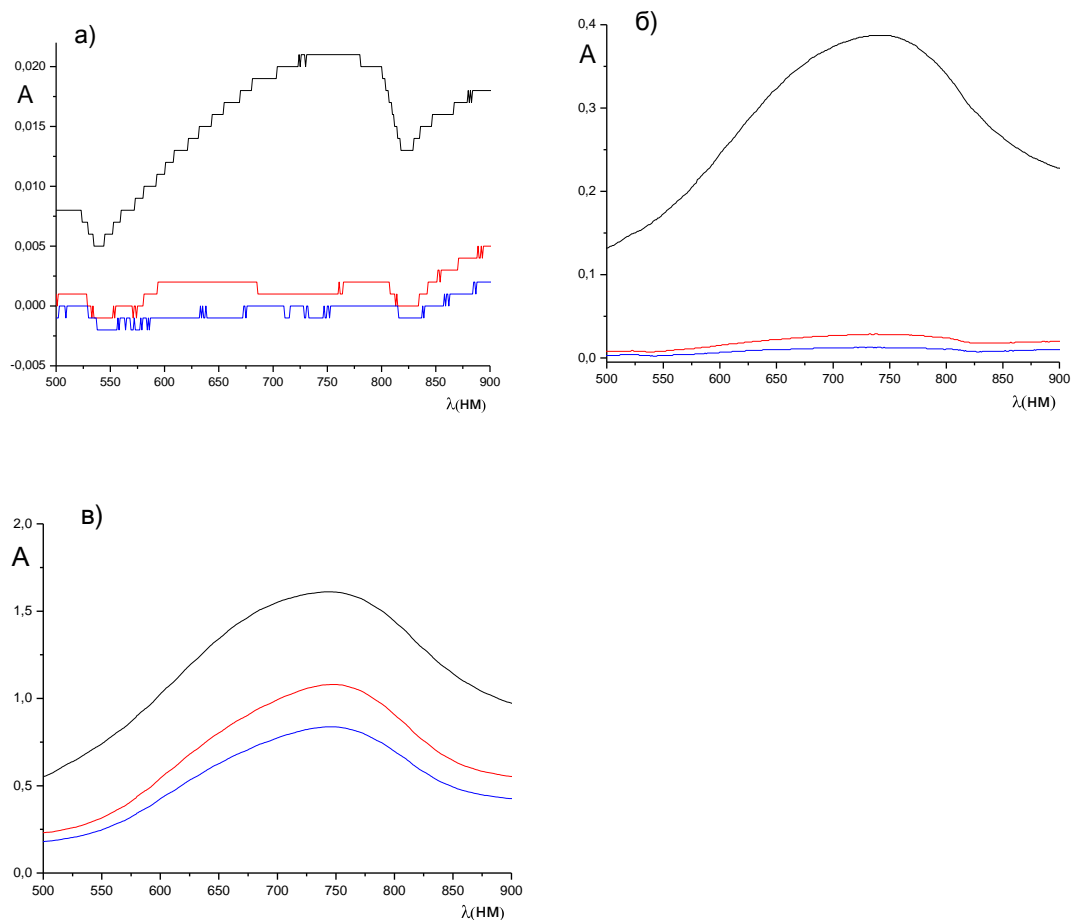


Рис 2.2.13. Зависимость  $A=f(\lambda)$  растворов Mo138: свежих (черная линия), выдержанных при естественном освещении в течении 13 дней (красная линия), выдержанных в темноте в течении 13 дней (синяя линия); где а) концентрация C1, б) концентрация C2, в) концентрация C3.

На графике отчетливо видно, что высота характеристического пика в растворах, стоявших на свету 13 дней выше, чем у растворов, стоявших в темноте. Для объяснения такой зависимости можно предложить две версии. Первая исходит из предположения, что ряд продуктов деструкции полиоксомолибдата Mo138 при естественном значении pH имеет схожее с ним положение характеристического пика, и, несмотря на то, что вклад Mo138 в интенсивность пика при 740 нм уменьшается, суммарная интенсивность пика падает не так сильно. Для подтверждения этой версии необходимо произвести измерение оптической плотности раствора Mo138 через промежуток времени, превышающий 13 дней с момента приготовления раствора. И если это предположение окажется верным, то интенсивность пика при 740 нм должна практически не измениться, т.к. уменьшение концентрации Mo138 в растворе прямо пропорционально росту концентрации в растворе продуктов деструкции полиоксомолибдата.



Вторая версия исходит из механизма самосборки полиоксомолибдата. Как известно одной из стадий синтеза является частичное восстановление  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , без которого структура Mo138 не может существовать. А так как растворы хранятся в естественной воздушной атмосфере, то возможно окисление кислородом воздуха  $\text{Mo}^{\text{V}}$  обратно до  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , что ведет к деградации скелета Mo138. Если при этом раствор не лишен воздействия света, тогда возможно протекание реакции фотопереноса, сопровождающееся захватом полиоксомолибдатом квантов энергии света, приводящее к частичному восстановлению уже окисленных кислородом воздуха атомов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  до  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Это и способствует сохранению структуры тора и не большому уменьшению его характеристического пика. Однако для проверки этой теории необходимо произвести облучение раствора Mo138 ультрафиолетом, что позволит в хорошей динамике проследить этот процесс. Возможно, что обе предложенные версии имеют место быть.

Для изучения влияния на устойчивость растворов Mo138 присутствия полимера в ходе проведения эксперимента было приготовлено несколько серий растворов, в качестве полимера был выбран поливиниловый спирт. В приготовленных растворах соотношение Mo138/ПВС было постоянным и составляло ( $C_{\text{Mo138}}/C_{\text{пвс}}=0,8$ ). Первая серия состояла из трех водных растворов с концентрациями Mo138 (C3, C2, C1) и с концентрациями ПВС равными ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л - соответственно) – назовем условно эти растворы pva1, pva2, pva3. Причем по содержанию Mo138 в растворе они выстраиваются в следующий ряд:  $\text{pva3} < \text{pva2} < \text{pva1}$ .

Таблица 2.2.4

состав	Интенсивность оптической плотности при $\lambda=740\text{nm}$	Интенсивность оптической плотности при $\lambda=740\text{nm}$ через 13 дней	Интенсивность оптической плотности при $\lambda=740\text{nm}$ через 22 дня
C3	1,61	1,08	0,93
pva1	1,66	1,18	-
C2	0,39	0,028	0,005
pva2	0,27	0,12	0,07
C1	0,02	0	0
pva3	0,02	0	0

Далее у приготовленных растворов измерили зависимость оптической плотности от длины волны в день приготовления растворов, на 13, а затем на 22 день с момента их приготовления. Полученные данные приведены в таблице. На тринадцатый день интенсивность характеристического пика у растворов, содержащих полимер, оказалась выше, чем у растворов, в которых полимера нет. Это говорит о стабилизации полиоксомолибдата Mo138 в растворе, вызванной присутствием полимера.

В результате проведения серии экспериментов по устойчивости водных растворов полиоксомолибдата можно сделать следующие обобщающие выводы: порог обнаружения спектрофотометрического метода находится в интервале  $C_{Mo138}$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрации, при которой раствор Mo138 был бы устойчив неограниченное время, не обнаружено, но установлено, что водные растворы Mo138 сохраняют часть полиоксомолибдатов в течение 22 дней при начальной концентрации  $C_{Mo138} \geq 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В растворах полиоксомолибдат Mo138 способен проявлять амфотерные свойства. Диапазон устойчивых значений  $pH=2-5$ . Введение полимера несколько замедляет процесс разложения Mo138 в растворе.

#### **2.2.2.4 Устойчивость Mo72Fe30 в растворе**

В ходе эксперимента было обнаружено, что в растворе букибол Mo72Fe30 устойчив начиная с концентрации  $10^{-4}$  моль/л, спектр раствора этой концентрации оставался неизменным в течение всего времени исследования (около 2 месяцев). При более низких концентрациях наблюдали разложение букиболов в течение 1-62 дней. При этом для растворов с концентрацией  $10^{-7}$  моль/л происходило полное разложение букиболов за 62 дня, букиболы в растворах с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л в течение периода наблюдения разлагались частично. Показано, что естественное освещение в данном случае практически не влияет на скорость разложения и устойчивость букибола.

Так как известна зависимость формы существования кислородсодержащих ионов молибдена от кислотности среды, то представляется целесообразным определить диапазон устойчивых  $pH$  для изучаемого полиоксометаллата. Результаты эксперимента показали: при выходе за диапазон  $pH$  3-7 происходит падение интенсивности светопоглощения при длине волны соответствующей характеристическому пику (рис. 2.2.14), что говорит о расконденсации букибола.

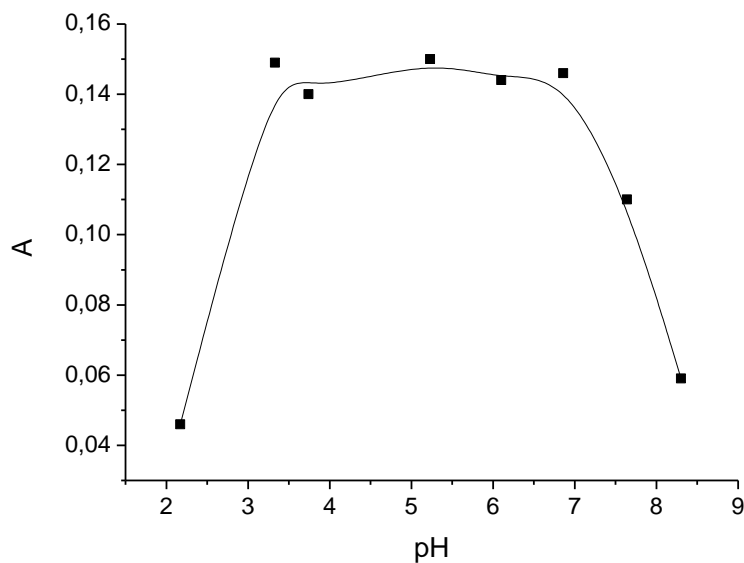


Рис. 2.2.14 Зависимость оптической плотности водного раствора букибола  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  концентрацией от pH при длине волны 325 нм.

В предыдущих работах для соединения со схожей структурой букибола  $\text{Mo}_{132}$  было обнаружено явление взаимной стабилизации в полимерно-солевых композициях с водорастворимыми неионогенными полимерами. Для букибола  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  оказалось, что присутствие в растворе ПВС незначительно ускоряет разложение.

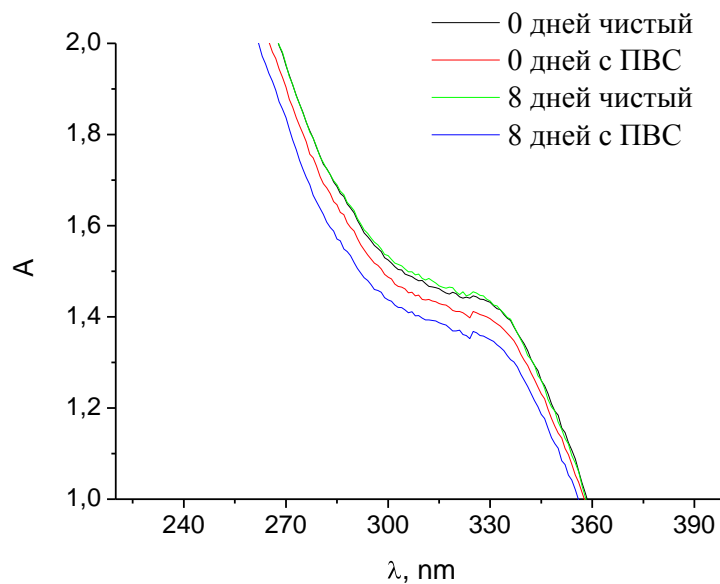


Рис. 2.2.15 Электронный спектры для водных растворов  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  и ПСК  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -ПВС с концентрацией букибола  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л сняты для свежеприготовленных растворов и для этих растворов через 8 дней.

Таким образом при работе с растворами нанокластерных полиоксометаллатов необходимо учитывать, что несмотря на неустойчивость в разбавленных растворах их расконденсация происходит достаточно медленно, и для таких соединений существует такое понятие как время жизни. В некотором диапазоне концентраций, где они неустойчивы, возможна работа с растворами полиоксометаллатов в течение определенного промежутка времени.

При введении в кровь  $\text{Mo138}$  будет разлагаться из-за неустойчивого для него значения pH крови. Букибол  $\text{Mo72Fe30}$  в этом отношении более перспективен, хотя и для него значения pH крови являются граничными условиями существования, но вероятно время жизни букибола в крови позволит ему выступить в качестве нанокапсулы и доставить лекарственное средство в организме и только потом разложиться, кроме того в будущем возможно будет подобрать стабилизирующие агенты для букибола.

Не слишком большая устойчивость полиоксометаллата  $\text{Mo72Fe30}$  в растворе может иметь и положительное значение, ведь он, вероятно, разлагается на безвредные для организма соединения, которые легко выводятся из организма или усваиваются в качестве микроэлементов. Излишняя устойчивость в данном случае может препятствовать его применению в качестве нанокапсулы.

### 2.2.3. Оценка сорбционных свойств $\text{Mo72Fe30}$ и $\text{Mo138}$ и продуктов их термообработки.

Исследование свойств букиболов, как сорбентов, проводилось в сорбционных камерах путем поглощения молекул сорбата из его насыщенных паров. Во время эксперимента образцы в закрытых бюксах извлекались из камер и взвешивались на аналитических весах. С течением времени массы образцов стали постоянными. Из полученных данных была рассчитана сорбционная емкость сорбента по отношению к каждому сорбату. Исходя из модельных представлений, были рассчитаны теоретические значения этой величины.

Табл. 2.2.5.

Экспериментальные и теоретически рассчитанная сорбционная емкость (%).

Сорбент	Сорбат	Экспериментальное значение	По активным центрам	Замещение воды	Заполнение внутренней полости
$\text{Mo72Fe30}$	Этанол	11	25,1	7,0	14,3

	Циклогексанол	<b>10</b>	54,6	11,2	17,2
	Третбутанол	<b>0,4</b>	40,4	8,8	14,5
	Изопропанол	<b>0,3</b>	32,8	8,0	14,3
	Бутанол	<b>19,4</b>	40,4	8,7	14,7
	Гексан	<b>1,3</b>	47,0	7,5	12,0
	CCl <sub>4</sub>	<b>2,5</b>	84,2	20,4	29,1
Mo138	Этанол	<b>17,8</b>	24,0	9,8	-
	Циклогексанол	<b>13,2</b>	52,3	15,9	-
	Третбутанол	<b>3</b>	38,7	12,5	-
	Изопропанол	<b>2,7</b>	31,3	11,3	-
	Бутанол	<b>15,7</b>	38,7	12,3	-
	Гексан	<b>4,5</b>	44,9	10,8	-
	CCl <sub>4</sub>	<b>8,3</b>	80,5	28,9	-
Mo132*	Этанол	<b>12</b>	21,2	7,5	12,1
	Циклогексанол	<b>7</b>	46,1	12,2	14,6
	Третбутанол	<b>8,5</b>	34,1	9,6	12,3
	Изопропанол	<b>9</b>	27,6	8,7	12,1
	Бутанол	<b>7,5</b>	34,1	9,5	12,4
	Гексан	<b>5</b>	39,6	8,2	10,1
	CCl <sub>4</sub>	<b>8,5</b>	71,0	22,2	24,6
Mo132Cl*	Этанол	<b>25</b>	20,4	7,2	11,6
	Циклогексанол	<b>10</b>	44,4	11,8	14,1
	Третбутанол	<b>11</b>	32,8	9,2	11,8
	Изопропанол	<b>17</b>	26,6	8,3	11,6
	Бутанол	<b>10</b>	32,8	9,16	12,0
	Гексан	-	38,1	7,9	9,7
	CCl <sub>4</sub>	-	68,3	21,3	23,7

\* - букиболы исследованные ранее, приведены для сравнения.

На поверхность нанокластеров выходят кислородные терминальные лиганды. Гидроксильные группы спиртов могут образовывать с кислородными лигандами водородные связи и таким образом может осуществляться комплексообразование.

Поэтому в качестве первой теоретической модели сорбции было выдвинуто предположение, что на каждый кислородный лиганд приходится одна спиртовая группа.

Во второй модели считали, что молекулы сорбата замещают конституционную воду, отображенную в формуле нанокластеров.

В третьей модели считали, что сорбция идет только за счет заполнения внутренней полости букибола сорбатом.

Расчеты ни по одной из предложенных моделей не достаточно близки к экспериментальным данным. Мы предполагаем, что сорбция идет одновременно по вершинным атомам кислорода, расположенным на внешней поверхности букибола, и путем замещения конституционной воды. Большие отклонения экспериментальных значений от теоретически рассчитанных объясняются затруднениями проникновения молекул сорбата вглубь кристаллического сорбента, либо участием в процессе сорбции не всех потенциально активных центров. Первая причина подтверждается увеличением количества сорбируемого вещества после понижения степени кристалличности образца, содержащего полиоксометаллат.

Из таблицы видно, что нанокластерные полиоксометаллаты способны сорбировать из газовой фазы как полярные, так и неполярные соединения. В зависимости от состава сорбционная емкость может значительно варьироваться, кроме того, по-видимому, можно добиться избирательной сорбции.

Таблица 2.2.6.

Экспериментальные параметры процесса десорбции на воздухе (изменение массы образца относительно первоначальной, в %)

	Mo72Fe30	Mo138
Этанол	-6,8	-1,5
Циклогексанол	-18,5	-1,0
Третбутанол	-10	-0,2
Изопропанол	-3,2	-0,3
Бутанол	-1,0	-
Гексан	-2,5	-0,5
CCl <sub>4</sub>	-3,0	-

После насыщения сорбента проводилась десорбция сорбата на воздухе. Отрицательные значения десорбции объясняются тем, что изначально полиоксометаллат

содержал сорбированную воду, затем она частично или полностью замещалась сорбатом, а после десорбции нанокластер не успевал сразу набрать из воздуха количество воды равное изначальному. Также для образцов  $\text{Mo}_7\text{Fe}_3\text{O}_{30}$  было обнаружено частичное разложение полиоксометаллата в ходе опыта с необратимой потерей летучих компонентов (вода, уксусная кислота).

Для улучшения сорбционной емкости можно использовать предварительно прогретые полиоксометаллаты, но для нанокластера  $\text{Mo}_7\text{Fe}_3\text{O}_{30}$  такой подход не применим, так как он разлагается уже при небольшом нагревании.

Мы прогрели  $\text{Mo}_7\text{Fe}_3\text{O}_{30}$  при  $80^\circ\text{C}$  и провели эксперимент аналогичный описанному выше.

Таблица 2.2.7.

Экспериментальные значения сорбционной емкости  $\text{Mo}_7\text{Fe}_3\text{O}_{30}$  прогретого (%).

Сорбент	Сорбат	Сорбционная емкость
$\text{Mo}_7\text{Fe}_3\text{O}_{30}$	Этанол	14
	Циклогексанол	15
	Изопропанол	8
	Бутанол	7
	Гексан	40
	$\text{CCl}_4$	20

Таблица 2.2.7 показала, что существенно улучшилась сорбция неполярных растворителей.

#### 2.2.4. Изучение наличия взаимных стабилизирующих эффектов в системе изучаемый полиоксометаллат-водорастворимый неионогенный полимер.

Полимерно-солевые композиции (ПСК) представляют собой особый класс соединений, обладающий свойствами как полимерного, так и неорганического компонента, а так же гибридными свойствами, которые не характерны для его компонентов в отдельности [10, 11, 12, 13]. Практическое значение имеет формирование пленочных полимерно-солевых композиций, которые могут быть использованы для создания ионоселективных мембран, сенсорных материалов, в качестве катализаторов тонкого органического синтеза, в качестве прекурсоров в синтезе сложных оксидов. Изучение процесса взаимодействия между компонентами композиции играет важную

роль для совершенствования как процесса их получения, так и для дальнейшего создания полифункциональных материалов на их основе.

Общеизвестно, что сшивание полимера можно вызвать путем его облучения ультрафиолетом или с помощью термического воздействия. Но в любом случае причиной сшивания является появление большого количества свободных радикалов в полимере, которое и ведет к образованию трехмерной сетки. Так как полимер входит в состав ПСК, то воздействие УФ или температуры должно приводить к сшиванию композиции, однако, кроме полимерной составляющей есть еще и солевая. Она может способствовать протеканию этого процесса, может не участвовать в нем, а может проявлять фотостабилизационные свойства – нейтрализовать свободные радикалы и тем самым ингибировать весь процесс.

#### **Система ПСК на основе Mo138**

В качестве объекта исследования были выбраны две полимерно-солевые композиции. Первая на основе поливинилового спирта и полиоксомолибдата Mo138, а вторая на основе поливинилпирролидона и Mo138. В обоих ПСК отношение массовых процентов компонентов – полимер/соль - составило 95/5.

ЭПР-спектр облученных УФ в течение 2 часов пленочных ПСК представлен на рисунке 1.2.16.

На индивидуальных ЭПР-спектрах полимеров виден интенсивный сигнал от свободных радикалов, возникающих в полимере при его облучении УФ в течении 2 часов. При облучении ПСК, в состав которой помимо вышеуказанных полимеров входит Mo138, на ЭПР-спектре наблюдается существенное уменьшение интенсивности сигнала свободных радикалов.



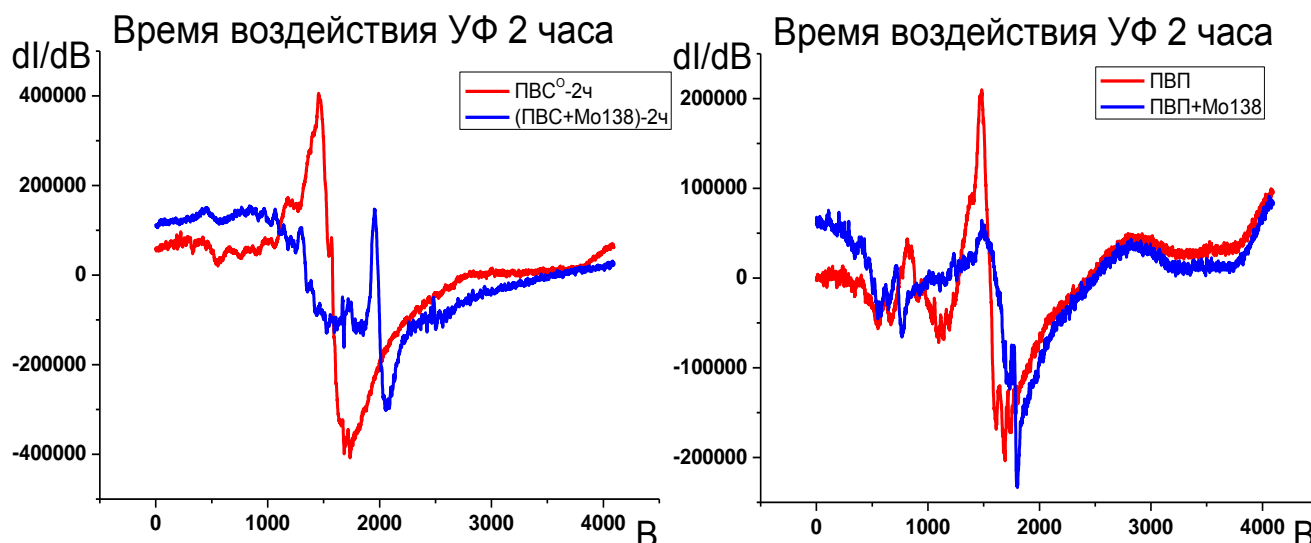


Рис. 2.2.16. ЭПР-спектр ПСК на основе полимеров: ПВС и ПВП, в сравнении с ЭПР-спектром чистых полимеров: ПВС и ПВП.

На ряду с этим на спектре присутствует сигнал, который можно отнести к сигналу присутствующих в ПСК пентавалентных ионов молибдена, содержащихся в составе нанокластера. Полученные экспериментальные данные указывают на наличие фотостабилизационного эффекта у нанокластера Mo138. Механизм ингибирования процесса образования свободных радикалов может осуществляться в силу наличия у нанокластера способности отдавать или принимать некоторое количество электронов без разрушения.

На рисунке 2.2.17 представлены ЭПР-спектры пленочных полимерно-солевых композиций, которые подвергались воздействию УФ в течение 4 часов. На графике видно увеличение интенсивности сигнала свободных радикалов в пленке и рост сигнала пентавалентного молибдена. Рост сигналов в пленочных полимерно-солевых композициях можно объяснить достижением некоего порогового значения при облучении УФ, после которого полиоксомолибдат Mo138 уже не в состоянии ингибировать процесс образования свободных радикалов.

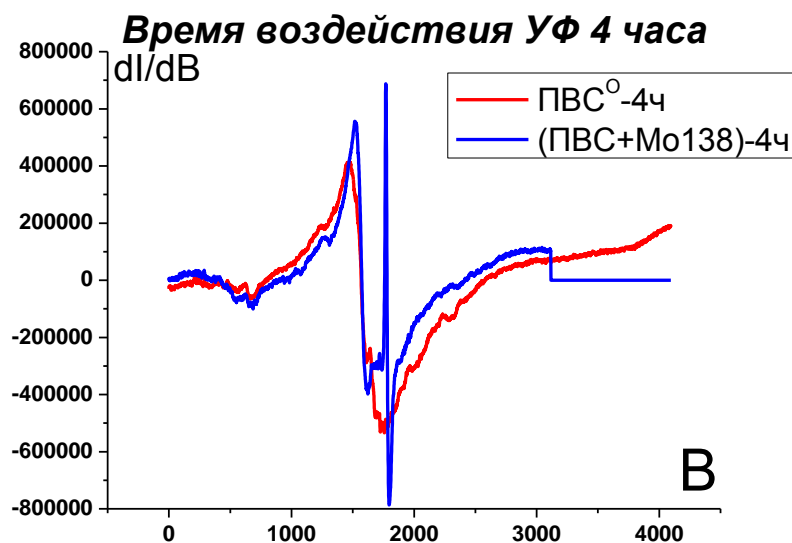


Рис. 2.2.17. Сводный график: индивидуальный ЭПР-спектр ПВС и ЭПР-спектр ПСК на основе ПВС и Мо138. Время облучения УФ – 4

Таким образом, на качественном уровне можно говорить о наличии фотостабилизационного эффекта у полиоксомолибдата Мо138, как и у изученного ранее букибола Мо132, в пленочных полимерно-солевых композициях и о наличии некоего порогового значения при облучении УФ, по достижению которого Мо138 уже не проявляет фотостабилизационных свойств. Заметный рост сигнала пятивалентного молибдена может быть связан с процессом разложения нанотора при переходе через пороговое значение времени и интенсивности облучения.

#### **Система ПСК на основе Мо72Fe30**

Приготовленные пленки Мо72Fe30-ПВП и Мо72Fe30-ПВС облучали ультрафиолетом в течении 2-х часов. Был проведен анализ пленок до и после облучения методом ЭПР-спектроскопии. Результаты показали, что в пленке Мо72Fe30-ПВП под действие ультрафиолетового излучения значительных изменений в ЭПР-спектре не произошло. Отсутствие пика от букибольного железа можно объяснить малой концентрацией полиоксометаллата Мо72Fe30 в пленке.

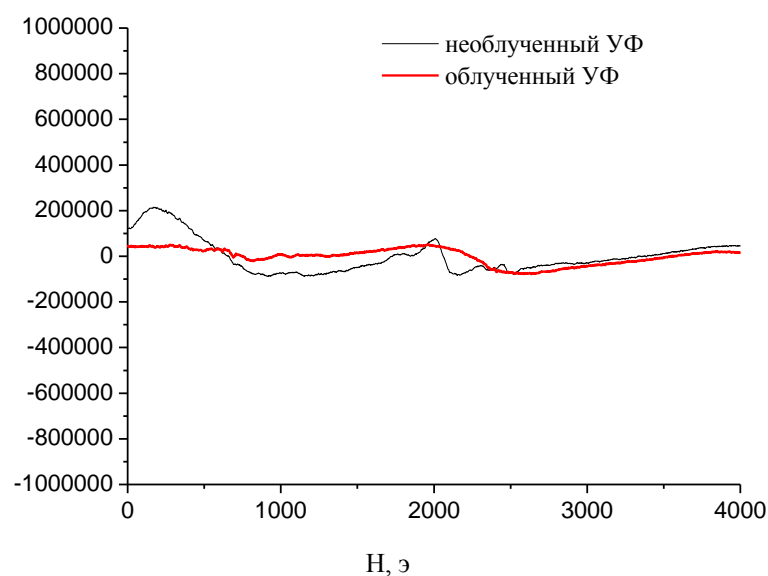


Рис. 2.2.18 ЭПР-спектр пленки  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -ПВП до облучения УФ и после

В случае пленки  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -ПВС после облучения ультрафиолетом наблюдается интенсивный пик от  $\text{Mo(V)}$  на спектре ЭПР. Это говорит о том, что  $\text{Mo(VI)}$  восстановился  $\text{Mo(V)}$  и структура букибола разрушилась. Это можно объяснить тем, что ПВС обладает более высокой восстановительной способностью, чем ПВП по отношению к  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ .

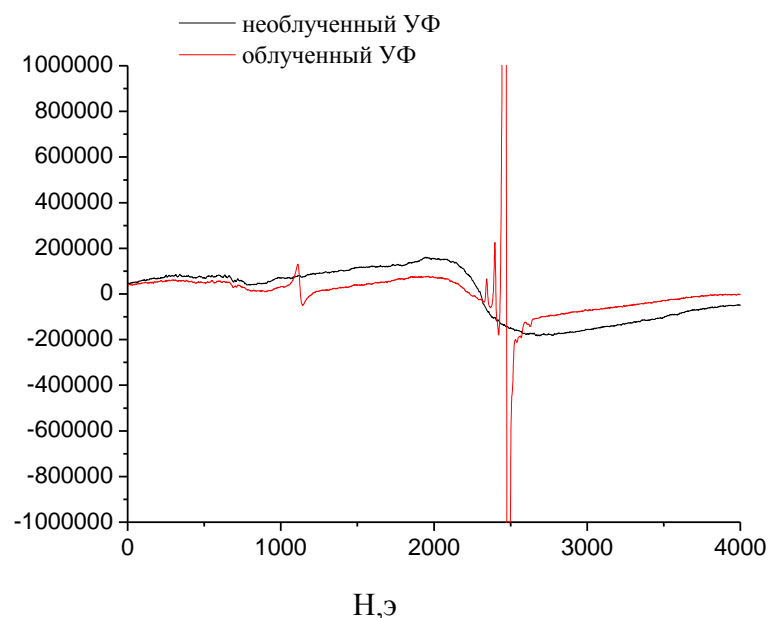


Рис. 2.2.19 ЭПР-спектр пленки  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -ПВС до облучения и после

Результаты эксперимента показали, что  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  неустойчив в присутствии возможных восстановителей. Вместо эффекта взаимной стабилизации было обнаружено, что ПВС способствует разложению букибола.

### 3. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Был получен образец вещества Mo138, который был аттестован рядом методов: спектрофотометрия, спектроскопия ЯМР, метод динамического лазерного светорассеяния.
2. Температура разложения полиоксометаллатного каркаса для порошкового образца Mo138 составила порядка 110°C, Mo72Fe30 менее стабилен при нагревании и начинает разлагаться уже при 67°C. Для обоих полиоксометаллатов термодеструкция начинается с удаления воды, далее происходит окисление ацетатных лигандов до оксида углерода, завершается процесс полным удалением летучих продуктов.
3. Установлено, что водные растворы Mo138 сохраняют часть полиоксомолибдатов в течение 22 дней при начальной концентрации  $C_{Mo138} \geq 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Порог обнаружения спектрофотометрического метода находится в интервале  $C_{Mo138}$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Наличие полимера несколько замедляет процесс разложения нанотора в растворе.
4. Установлено, что диапазон устойчивых pH среды для Mo138 составляет от 2 до 5.
5. Начиная с концентрации  $10^{-4}$  моль/л букибол Mo72Fe30 устойчив в водном растворе, освещенность практически не влияет на разложение букибола, присутствие полимера несколько ускоряет процесс разложения букибола в растворе.
6. Установлено, что диапазон устойчивых pH среды для Mo138 составляет от 3 до 7.
7. Нанокластерные полиоксометаллаты способны сорбировать из газовой фазы как полярные, так и неполярные соединения. В зависимости от состава сорбционная емкость может значительно варьироваться, кроме того, по-видимому, можно добиться избирательной сорбции.
8. Подтверждено наличие фотостабилизационного эффекта в пленочных полимерно-солевых композициях, состоящих из водорастворимых неионогенных полимеров (ПВС и ПВП) и из полиоксомолибдата Mo138, при их облучении УФ в течении 2 часов, с увеличением времени до 4 часов фотостабилизационный эффект пропадает. А в аналогичной системе на основе Mo72Fe30 и ПВС фотостабилизационный эффект не наблюдается.

По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективным для использования в дальнейших биохимических исследованиях для создания нанокapsулы или ядра-носителя является соединение Mo72Fe30.

Анализ литературных данных и результатов проведенных экспериментов позволил выделить некоторые закономерности во взаимосвязи свойств нанокластерных полиоксометаллатов и их состава и структуры. Диапазон устойчивости в растворе для изученных наноторов смещен в более кислую область, по сравнению с изученными в рамках проекта и в более ранних исследованиях букиболами. Это может быть связано с особенностями синтеза данных соединений, так как среда образования наноторов более кислая, чем у букиболов. Отсутствие или наличие в составе соединения молибдена в разных степенях окисления может оказывать влияние на его стабильность. Было показано, что при наличии в составе букибола молибдена только в степени окисления +6 уменьшается его устойчивость по отношению к восстановителям. Можно высказать предположение, что при наличии в составе букибола металлов только в высшей степени окисления он будет более устойчив при воздействии окислителей, чем полиоксометаллаты содержащие  $\text{Mo}^{\text{V}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

### **3.1 МОДЕЛИ, МЕТОДЫ, ПРОГРАММЫ И АЛГОРИТМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ УВЕЛИЧИТЬ ОБЪЕМ ЗНАНИЙ ДЛЯ БОЛЕЕ ГЛУБОКОГО ПОНИМАНИЯ ИЗУЧАЕМОГО ПРЕДМЕТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, МЕХАНИЗМОВ ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ**

В работе использован следующий алгоритм для изучения физико-химических свойств нанокластерных полиоксометаллатов и выбора соединения наиболее перспективного для использования в качестве нанокапсулы или ядра-носителя для направленного переноса лекарств:

- 1) Синтез и аттестация нанокластерных полиоксометаллатов рядом физико-химических методов, позволяющих подтвердить их структуру и состав.
- 2) Определение термической стабильности нанокластерных полиоксометаллатов в твердом состоянии и механизма термодеструкции для определения температур позволяющих произвести их дополнительную очистку от легколетучих примесей и дегидротацию.
- 3) Изучение устойчивости и времени жизни нанокластерных полиоксометаллатов в растворе в зависимости от различных факторов для определения их возможной стабильности в крови.
- 4) Оценка сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов по отношению как к полярным, так и к неполярным веществам.
- 5) Проверка наличия взаимостабилизационного эффекта в системе нанокластерный полиоксометаллат-полимер, для определения возможности стабилизации полиоксометаллата.

Данный алгоритм исследования нанокластерных полиоксометаллатов, перспективных в качестве использования их как нанокапсул или наноядер-носителей для адресной доставки лекарств в живом организме позволяет выяснить основные физико-химические свойства изучаемых соединений, информации по которым нет в литературе, но знания которых необходимо для выбора наиболее подходящего для данных целей состава. Он позволяет обоснованно выбрать соединение и подвести научную базу для будущего биохимического исследования.

### **3.2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ НИР В РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ**

Одним из перспективных направлений в современной медицине, существование которого стало возможно с развитием нанотехнологий, является адресная доставка лекарственных средств в организм, которая позволит осуществлять воздействие лекарством только на больной орган, а значит существенно снизить его побочные действия и повысить эффективность. Одним из способов осуществления адресной доставки является создание управляемых нанокапсул или наноядер-носителей, в которые помещается лекарственный препарат или прикрепляется его молекулы к поверхности ядра, и направляются в нужное место. После выполнения своей задачи наночастица должна распасться и покинуть организм, причем она и продукты ее разложения не должны наносить вред.

Нанокластерные полиоксометаллаты интересны тем, что такая молекула представляет собой наночастицу, способную образовывать комплекс с органическими соединениями. Ряд представителей класса нанокластерных полиоксометаллатов имеют внутреннюю полость, а значит являются готовыми нанокапсулами, некоторые представители этого класса имеют форму тора и могут выступать в качестве ядер-носителей. Еще одним преимуществом таких соединений является их ограниченная стабильность, они будут разлагаться в организме после выполнения своей функции и выводиться.

Данный проект сосредоточен на выборе соединения из класса нанокластерных полиоксометаллатов, который имел бы время жизни в жидкой среде с pH крови достаточное для выполнения функции адресной доставки, имел бы состав, который при разложении не давал бы токсичных продуктов; а также на изучение его физико-химических свойств необходимых для работы с ним при последующих биохимических исследованиях.

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующее:

1. Разработана система аттестации для нанокластерных полиоксометаллатов.
2. Определена температура разложения соединений  $\text{Mo}_{138}$  и  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  и этапы их термодеструкции.

3. Определена устойчивость соединений  $\text{Mo138}$  и  $\text{Mo72Fe30}$  в растворе в зависимости от различных факторов.
4. Оценены их сорбционные свойства по отношению к полярным и неполярным веществам.
5. Подтверждено наличие фотостабилизационного эффекта в пленочных полимерно-солевых композициях, состоящих из водорастворимых неионогенных полимеров (ПВС и ПВП) и из полиоксомолибдата  $\text{Mo138}$ , при их облучении УФ в течении 2 часов, с увеличением времени до 4 часов фотостабилизационный эффект пропадает. А в аналогичной системе на основе  $\text{Mo72Fe30}$  и ПВС фотостабилизационный эффект не наблюдается.

Данная работа посвящена уникальных по своей структуре нанокластерных соединений. В работе дано убедительное обоснование выбора и актуальности темы, четко определены направления, объекты и цели исследования. Комплексом современных физико-химических методов выполнены исследования физико-химических свойств нанокластерных полиоксометаллатов.

По результатам выполненных комплексных исследований выявлен состав обладающий наименьшей вероятной токсичностью, наибольшим временем жизни при pH крови.

Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по химии нанокластерных соединений. Полученные результаты могут быть использованы для создания нанокапсул и наноядер-носителей для направленного переноса лекарств в организме.



#### **4. ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР**

##### **4.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПУБЛИКАЦИЯХ**

В рамках проведения НИР была опубликована 1 статья Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Мартынова Н.А. «Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена» в журнале физической химии (журнал ВАК) с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Ссылка на статью:

Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Мартынова Н.А. Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 6. с. 1135 – 1140.

##### **4.2 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ ПО ОТКРЫТОМУ ОПУБЛИКОВАНИЮ**

Председатель экспертной комиссии в лице декана химического факультета Уральского государственного университета Черепанова Владимира Александровича, рассмотрев статью Остроушко А.А., Тонкушиной М.О., Мартыновой Н.А. «Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена», заключил, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати. Оригинал экспертного заключения о возможности опубликования статьи Остроушко А.А., Тонкушиной М.О., Мартыновой Н.А. «Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена» представлен в приложении 1.

##### **4.3 КОПИИ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ ВАК ИЛИ ЗАРУБЕЖНОМ ЖУРНАЛЕ С ОБЯЗАТЕЛЬНОЙ ССЫЛКОЙ НА ПРОВЕДЕНИЕ НИР В РАМКАХ РЕАЛИЗАЦИИ ФЦП «НАУЧНЫЕ И НАУЧНО- ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ» НА 2009 – 2013 ГОДЫ**

В рамках проведения НИР была опубликована 1 статья Остроушко А.А., Тонкушиной М.О., Мартыновой Н.А. «Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой

фуллерена» в журнале ВАК с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Копия 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы представлена в приложении 2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований по получению, аттестации и изучению физико-химических свойств нанокластерных полиоксометаллатов получены соединения  $\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{138}$ , разработана методика их аттестации, изучена их устойчивость в твердом состоянии и в растворе, оценены их сорбционные свойства, исследована возможность взаимной стабилизации в пленочной ПСК на их основе.

На основе выполненных исследований по изучению физико-химических свойств нанокластерных полиоксометаллатов выбран наиболее перспективный состав для дальнейших биохимических исследований с целью создания нанокапсулы или наноядра-носителя для адресной доставки лекарственных средств в живом организме

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований были получены и аттестованы соединения  $\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{138}$ . Были проведены эксперименты на основании результатов которых были сделаны выводы об их термической стабильности в твердом состоянии, об этапах термического разложения, на основании чего был сделан вывод о диапазоне температур, при котором вещества сохраняют свой полиоксомолибденовый каркас, что необходимо не только для пробоподготовки изучаемых веществ в рамках данного проекта, но и для их дальнейшего применения. Были сделаны выводы о зависимости устойчивости изучаемых полиоксометаллатов в растворе от различных факторов (концентрации раствора, времени, pH, освещенности, наличия полимера) и о возможности их хранения в растворной форме. Были оценены их сорбционные свойства по отношению как к полярным, так и к неполярным веществам. Был проведен сравнительный анализ сорбционных свойств полиоксометаллатов  $\text{Mo}_7\text{Fe}_{30}$  и  $\text{Mo}_{138}$  с изученными ранее коллективом исследователей, вовлеченных в выполнение проекта, букиболами. Было выяснено, проявляются ли в системе изучаемый полиоксометаллат-полимер взаимостабилизирующие эффекты, как у родственного им по составу и структуре букибола состава  $(\text{NH}_4)_{42}[\text{MoVI}_{72}\text{MoV}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]' \cdot 300\text{H}_2\text{O}' \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Основные результаты опубликованы в статье в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (1 публикация). На основании полученных результатов и литературных данных был проведен сравнительный анализ связи свойств нанокластерных полиоксомолибдатов с их составом и структурой.

Выбран состав наиболее перспективный для дальнейших биохимических исследований

Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов и закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nina Hall. Brining inorganic chemistry to life. //The Royal Society of Chemistry. 2003. P. 803-805.
2. Müller A., Maiti R., Schmidtman M., Bögge H., Samar K. D., Zhang W. Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster. // Chem. Commun. 2001. P. 2126 – 2127.
3. Müller A., Diemann E., Kuhlmann C., et al. Hierarchic patterning: architectures beyond ‘giant molecular wheels’. // Chem. Commun. 2001. P. 1928 – 1929.
4. Müller A., Kögerler P., Kuhlmann C. A variety of combinatorially linkable units as disposition: from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal–oxide based network structures. // Chem. Commun. 1999. P. 1347–1358.
5. Yanagie H., Ogata A., Mitsui S., Hisa T., Yamase T., Eriguchi M. Anticancer activity of polyoxomolybdate. //Biomedicine & Pharmacotherapy. 2006. V. 60. no. 7. P. 349–352,.
6. Yamase T. Polyoxometalates for Molecular Devices: Antitumor Activity and Luminescence. Molecular Engineering. 1993. no. 3. P. 241-262.
7. Liu T., Diemann E. and Müller A. Hydrophilic Inorganic Macro-Ions in Solution: Unprecedented Self-Assembly Emerging from Historical “Blue Waters”. // Journal of Chemical Education - 2007. V. 85. No. 3. P. 526 - 532.
8. Müller A., Diemann E., Kuhlmann C., et al. Hierarchic patterning: architectures beyond ‘giant molecular wheels’. // Chem. Commun. 2001. P. 1928 – 1929.
9. Bielanski A., Malecka-Lubanska A., Micek-Ilnicka A., Muller A., Diemann E. Thermal properties of  $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{138}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  approximately  $250\text{H}_2\text{O}$ : on the route to prove the complexity of a nanostructured landscape\* especially with different type of  $\text{H}_2\text{O}$  ligands\* embedded in an ‘ocean’ of water molecules. //Inorganica Chimica Acta 338. 2002. P. 7 -12.
10. Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. Изучение полимерно-солевых композиций, содержащих анионные формы d-металлов. // ЖНХ 1998. Т.44. №6. С.923-929.
11. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. 1998. Т.42. Вып.1-2. С.123-133.

12. Ostroushko A.A., Vilkova N.V., Popov K.A., Mogilnikov Yu.V. // Abstracts of International Conference on Kolloid Chemistry and Physiko-chemical Mechanics. Moskow, 1998. P.384.
13. Ostroushko A.A., Popov K.A., Mogilnikov Yu.V. // Abstr. of VII International Conference on Problem of Solvation and Complex Formation in the Solutions. Ivanovo, 1998. P.256.